



# Monocouches nanoporeuses auto-assemblées sur graphite : contrôle et modulation des propriétés de tamis moléculaire.

Claire Arrigoni

## ► To cite this version:

Claire Arrigoni. Monocouches nanoporeuses auto-assemblées sur graphite : contrôle et modulation des propriétés de tamis moléculaire.. Physique [physics]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2010. Français. NNT : . tel-00623515

**HAL Id: tel-00623515**

**<https://theses.hal.science/tel-00623515>**

Submitted on 21 Sep 2011

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**THESE DE DOCTORAT DE  
L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE**

Spécialité

Physique et chimie des matériaux

Présentée par

ARRIGONI Claire

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE**

Sujet de la thèse :

**Monocouches nanoporeuses auto-assemblées sur graphite : contrôle et modulation des propriétés de tamis moléculaire**

soutenance le 18 mai 2010

devant le jury composé de :

M. ATTIAS André-Jean (Directeur de thèse)

M. CHARRA Fabrice (Co-encadrant)

M. CHERIOUX Frédéric (Rapporteur)

M. RIEDEL Damien (Rapporteur)

M. PETIT Christophe (Examineur)

M. PORTE Louis (Examineur)



Ce travail et moi-même devons beaucoup aux personnes qui m'ont accompagnée, entourée pendant ces années de thèse. C'est un exercice difficile que de trouver les mots justes pour remercier tous ceux qui ont contribué à cette aventure à la fois scientifique et humaine.

Si je me suis lancée dans l'aventure, c'est grâce à un chercheur qui a fait de mon premier contact avec la recherche un moment déterminant. Je voudrais dire ma reconnaissance à David Quéré pour son accueil et sa gentillesse. Un peu de poudre de lycopode pour mes expériences de TIPE et j'étais acquise à la Recherche ! Mon admiration pour ce chercheur et pour son travail m'a accompagnée et encouragée dans les moments difficiles de mon cursus universitaire. Merci également à Pascale Aussilous.

J'adresse mes remerciements à Frédéric Chérioux et Damien Riedel, qui ont bien voulu être les rapporteurs de mon travail de thèse, pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail, leur lecture minutieuse du manuscrit et leurs commentaires enrichissants, ainsi qu'à Christophe Petit et Louis Porte, qui ont accepté de faire partie du jury. Merci pour leur travail et les intéressantes questions et remarques lors de la soutenance.

Cette thèse a été réalisée sous la direction d'André-Jean Attias que je souhaite remercier pour m'avoir accueillie au sein de son équipe.

L'aboutissement de ce travail doit énormément à Fabrice Charra, dont j'admire les qualités scientifiques et humaines hors pair. Je tiens à le remercier pour tout le temps qu'il m'a consacré et tout ce qu'il m'a appris. Pour sa bienveillance, sa grande disponibilité, et pour le plaisir que j'ai eu à travailler avec son équipe et avec lui, je souhaite lui exprimer mes chaleureux remerciements et ma profonde gratitude.

Merci à toute l'équipe des chimistes, en particulier David Kreher et Fabrice Mathevet pour leur apport. Merci, entre autres, pour leur aide et leurs conseils pour les synthèses. Merci à David Bléger qui, par son talent en matière de pédagogie et le temps qu'il m'a consacré, a grandement contribué à ma formation en chimie. Merci à Vincent pour son précieux logiciel RMN « sur mesure » qui m'a facilité la vie ! Merci à tous ceux que j'ai côtoyés quotidiennement et avec plaisir à Jussieu et dont je ne saurais faire qu'une liste non exhaustive : Boubouille, Alex, Fabien, Ibtissam, Jarek... Et que dire de notre tour du monde culinaire à travers les sorties aux restaurants coréen, japonais, vietnamien, polonais... Merci également aux stagiaires qui ont contribué à la synthèse de plusieurs produits et à mon expérience en matière d'encadrement.

Il m'a été très agréable de travailler avec les physiciens. Je tiens à remercier tous les membres de l'équipe nanophotonique pour leur grande disponibilité et pour les judicieux conseils qu'ils m'ont prodigués. Je souhaite remercier Ludovic Douillard pour les discussions très intéressantes que nous avons eues ensemble sur divers sujets, pas seulement scientifiques ! Merci à lui également pour sa précieuse contribution lors de la rédaction du manuscrit. Merci à Guillaume pour m'avoir passé la main au STM et à tous ceux qui ont partagé avec moi les microscopes et leurs « petits trucs » (Imad, Alin, Amandine...). Merci à Céline toujours dynamique et attentive, diffusant bonne humeur et bons conseils. Merci à Ivan, Germain et Amandine pour leur coopération au quotidien, les discussions et les coups de pouces pratiques. Ivan, merci encore pour ton soutien, en particulier lors de ce



moment de détresse où je devais imprimer un « truc urgent » et que j'ai découvert qu'une malédiction s'était abattue sur toutes les imprimantes ! Et je ne sais pas pourquoi mais j'ai toujours une pensée joyeuse pour toi quand je vois des oisons bernaches... Germain, ma petite famille n'habite pas la maison que tu avais repérée pour nous alors que se profilait le déménagement. Sache qu'il y a tout de même une pelouse et que les négociations pour le mouton ont été stoppées net avec la livraison d'une tondeuse que je n'avais pas commandée ! Amandine, j'aimerais savoir si, même au sous-sol, le pouvoir de la lampe-loupe permet toujours de crasher la pointe STM la plus proche...

Je voudrais remercier Amandine Bellec qui continue avec les TSB, qui a apportés d'importants résultats sur le sujet et qui m'a permis d'en enrichir ce travail.

Merci encore à toute l'équipe dont je n'oublierai pas le délicieux accueil fait à Zélie.

J'en profite pour remercier tous ceux qui ont participé à l'envoi du trotteur évolutif qui rencontre toujours un grand succès au top des activités préférées de la demoiselle.

Merci à tous les membres du SPCSI. Merci à Catherine Julien pour son sourire, son aide, sa disponibilité et sa patience en particulier lors de la résolution de divers problèmes matériels et administratifs.

Merci à Camille pour son amitié et, entre autres, sa contribution à la réussite de la soutenance !

Je remercie Sokunthea Thlang et les membres du Département Chimie du Palais de la découverte pour m'avoir offert le bonheur des exposés « air liquide ».

Merci à Laurent pour m'avoir fait profiter de son expérience, pour s'être plongé avec autant d'enthousiasme dans la lecture de mon manuscrit, pour nos échanges si précieux et son soutien.

Merci à Patrick Héry, pour le covoiturage entre Saclay et Orléans, les discussions et pour m'avoir souvent réveillée à destination avec délicatesse.

Merci à ceux qui m'ont recueillie à Paris quand Orléans me semblait trop loin : Maud et Pierre, Baptiste, Nicolas, Camille...

Merci à Claudine (pour la relecture du manuscrit), Mohamed et Paul-Elyès pour leur accueil chaleureux.

Je remercie mes proches et mes amis qui ont su être là quand il le fallait. Merci pour leurs encouragements et leur soutien. Merci à Esther qui a toujours su se rendre disponible et qui a contribué plus qu'elle ne l'imagine à l'aboutissement de ce travail. Merci à Eloïse d'un soutien si précieux. Merci à mes parents pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes études. Je remercie également tous ceux qui m'ont fait le grand plaisir de venir assister à ma soutenance de thèse.

Merci à Eloi et Zélie pour en avoir supporté beaucoup et m'avoir beaucoup supportée.

J'aimerais dédier ce travail à mes grands-parents. On ne leur a pas donné la chance de faire des études, c'est grâce à leur travail que j'ai eu cette chance.

<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>4</b>
<b>CHAPITRE 1 : BIBLIOGRAPHIE, SYSTEME ETUDIE ET OBJECTIFS .....</b>	<b>8</b>
INTRODUCTION .....	8
I.    CHIMIE SUPRAMOLECULAIRE ET PHENOMENES D'AUTO-ASSEMBLAGE .....	9
A.    Interactions intervenant dans les auto-assemblages.....	9
B.    Exemples d'auto-assemblages en volume (3D).....	12
II.    AUTO-ASSEMBLAGES BIDIMENSIONNELS .....	16
A.    Le microscope à effet tunnel (STM) : un outil de choix pour la caractérisation de monocouches physisorbées .....	16
B.    Monocouches auto-assemblées sur une surface, observées par microscopie à effet tunnel .....	21
III.    AUTO-ASSEMBLAGES 2D NANOPOREUX .....	30
A.    Définitions : Systèmes multi-composants et hôte-invité.....	30
B.    Différentes stratégies de conception de réseaux nanoporeux.....	30
C.    Cas particulier des auto-assemblages à base de molécules de type tristilbène (TSB).....	37
OBJET DE LA THESE .....	40
<b>CHAPITRE 2 : CONTROLE DE LA FORMATION DE LA STRUCTURE EN NID D'ABEILLES .....</b>	<b>42</b>
INTRODUCTION .....	42
I.    CONTEXTE .....	44
II.    METHODE .....	46
III.    RESULTATS .....	46
A.    Effet de la concentration.....	46
B.    Effet de la température et du temps.....	47
IV.    DISCUSSION .....	50
A.    Contrôle thermodynamique ? Pas toujours ! .....	50
B.    Comment former un domaine métastable ? (contrôle cinétique) .....	54
PERSPECTIVES .....	56
<b>CHAPITRE 3 : VARIATION DE LA TAILLE DES CAVITES.....</b>	<b>58</b>
INTRODUCTION .....	58
I.    MODULATION DE LA TAILLE DES CAVITES DE LA STRUCTURE EN NID D'ABEILLES GRACE A LA MODIFICATION DE LA LONGUEUR DES CHAINES ALIPHATIQUES PERIPHERIQUES DES MOLECULES DE TSB3,5 ...	60
A.    Méthode .....	60
B.    Résultats.....	61
C.    Discussion .....	63
D.    Conclusion .....	68
II.    EXTENSION DU CŒUR.....	69
A.    Méthode .....	70
B.    Résultats.....	73
C.    Caractérisation du réseau nanoporeux : modèle théorique.....	75
D.    Conclusion .....	78
III.    CO-DEPOTS, SYSTEMES MULTI-COMPOSANTS .....	79
A.    Auto-assemblages nanoporeux bi-composants .....	79
B.    Possibilité de former des auto-assemblages bi-composants fondés sur des clips ? .....	83
C.    Discussion .....	87
D.    Conclusion .....	91
CONCLUSION.....	92
<b>CHAPITRE 4 : MODIFICATION DE LA GEOMETRIE DES CAVITES (EFFET LIES A LA PARITE ET FORMATION D'UN NOUVEAU RESEAU NANOPOREUX) .....</b>	<b>94</b>
INTRODUCTION .....	94
I.    SYNTHESE CHIMIQUE .....	95
A.    Molécules ayant des chaînes comportant un nombre impair d'atomes de carbone.....	95
B.    Molécules dissymétriques .....	95
II.    EFFET DE LA PARITE SUR LA FORMATION DE RESEAUX DE TSB3,5 .....	96
A.    Conditions d'obtention du réseau en nid d'abeilles.....	96
B.    Caractéristiques des réseaux en nid d'abeilles obtenus.....	98
C.    Observation d'un nouveau réseau : réseau II.....	101

III.	AJOUT DE MOLECULES INVITEES .....	107
A.	<i>Matériel et méthode</i> .....	107
B.	<i>Utilisation de molécules invitées pour sonder les propriétés des réseaux en nid d'abeilles</i> .....	108
C.	<i>Réorganisation induite par l'introduction de molécules dans le milieu (diversité constitutionnelle dynamique)</i> .....	117
	CONCLUSION .....	122
<b>CHAPITRE 5 : VERS DES CAVITES D’AFFINITE CHIMIQUE SPECIFIQUE.....</b>		<b>124</b>
	INTRODUCTION .....	124
I.	CONCEPTION DES MOLECULES .....	125
II.	SYNTHESE CHIMIQUE .....	128
A.	<i>Schémas rétrosynthétiques</i> .....	128
B.	<i>Synthèse des synthons clés</i> .....	130
C.	<i>Réaction de Wittig Horner</i> .....	131
III.	FORMATION DES RESEAUX AVEC DES MOLECULES FONCTIONNALISEES .....	132
A.	<i>Molécule de TSB3,5 C11-OH</i> .....	132
B.	<i>Molécules dissymétriques portant des fonctions hydroxyles</i> .....	133
IV.	AJOUT DE MOLECULES INVITEES .....	137
A.	<i>Choix des molécules invitées</i> .....	137
B.	<i>Effet de l'ajout de molécules invitées</i> .....	138
	CONCLUSION .....	140
<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>		<b>143</b>
<b>ANNEXES .....</b>		<b>147</b>
I.	MICROSCOPIE A EFFET TUNNEL (STM) .....	147
A.	<i>Compléments sur la microscopie à effet tunnel (STM)</i> .....	147
B.	<i>Description du dispositif expérimental et méthode</i> .....	153
II.	SYNTHESE.....	163
A.	<i>Remarques générales</i> .....	163
B.	<i>Modes opératoires</i> .....	164
<b>REFERENCES.....</b>		<b>185</b>

# INTRODUCTION

Le terme « nanosciences » cerne un champ défini par la taille des objets étudiés. Ainsi, l'échelle nanométrique est un lieu de recherche pluridisciplinaire où se retrouvent biologistes, chimistes et physiciens pour concevoir, manipuler, assembler des objets de taille nanométrique et de comprendre leurs propriétés.

Le développement des techniques de champ proche, a permis l'étude des surfaces à l'échelle moléculaire. Parmi les auto-assemblages 2D, les réseaux nanoporeux font l'objet d'un vif intérêt en raison de leurs multiples propriétés. En effet, certaines structures permettent le piégeage, l'immobilisation de molécules invitées. Dans le cas de structure avec des cavités chirales, une adsorption énantio-sélective pourrait être envisagée. D'autres part, les aspects dynamiques de peuvent être étudiés grâce aux observations en temps réel par microscopie à effet tunnel.

L'objectif de cette thèse est de contrôler et étendre les propriétés de tamis moléculaire d'une matrice nanoporeuse résultant de l'auto-assemblage de molécules discotiques sur une surface de graphite à l'interface liquide-solide. Ce système a été développé lors de travaux menés conjointement par deux équipes, dans le cadre d'une collaboration entre le laboratoire de chimie macromoléculaire de l'université Paris 6, dont une des activités est l'ingénierie de briques moléculaires pour les auto-assemblages, et le laboratoire de nanophotonique du CEA, qui étudie, entre autres, la physique des auto-assemblages sur des surfaces.

La microscopie à effet tunnel permet d'observer le système à l'échelle moléculaire en temps réel. Grâce à cette technique, le mouvement de molécules individuelles confinées au sein de la matrice hôte nanoporeuse a pu être mis en évidence. La sélectivité de cette matrice vis-à-vis de différentes molécules invitées a également été montrée. L'auto-assemblage ouvre ainsi la voie à des applications comme tamis moléculaire bidimensionnel en catalyse –ce qui a fait l'objet d'un brevet- et à plus long terme dans le domaine médical.

Le présent travail est divisé en cinq chapitres.

Le premier chapitre est bibliographique. Il détaille les stratégies de conception d'auto-assemblages bidimensionnels rencontrés dans la littérature et décrit l'outil de choix utilisé pour étudier ces monocouches : le microscope à effet tunnel. La dernière partie de ce chapitre présente différentes monocouches auto-assemblées nanoporeuses. C'est l'occasion de décrire

une structure fondée sur un type d'interaction moléculaire original dénommé « clip ». Cette structure aux propriétés de tamis moléculaire fait l'objet de ce travail de thèse.

Les chapitres suivants présentent les résultats obtenus qui visent à contrôler et étendre, par différents moyens, les propriétés de tamis moléculaire de la structure en nid d'abeilles.

Le chapitre 2 est consacré à la manière de favoriser la formation du réseau nanoporeux au détriment d'autres réseaux plus denses, parfois observés. Il sera question de l'influence sur l'architecture de la monocouche auto-assemblée de la concentration des solutions déposées et de la température du substrat lors du dépôt. Nous verrons si notre système peut-être interprété grâce à un modèle thermodynamique proposé dans la littérature.

Les trois derniers chapitres présentent chacun une approche visant à moduler les propriétés du tamis moléculaire. Elles consistent à modifier la taille, la géométrie ou l'affinité chimique des cavités.

Il a, tout d'abord, été envisagé de moduler la taille des pores. Ainsi, le chapitre 3 propose-t-il trois stratégies.

La première consiste à agir sur la longueur des chaînes périphériques. Lorsque cette longueur est modifiée, la distance entre les cœurs aromatiques l'est également. Si la structure en nid d'abeilles est conservée, la taille des cavités est fonction de la longueur des chaînes périphériques des molécules. Un modèle précis à l'échelle atomique est proposé, applicable pour les différents réseaux observés.

La seconde approche consiste à étendre la structure aromatique des molécules. On peut espérer, dans ce cas, conserver l'interaction intermoléculaire de la structure classique et obtenir une monocouche nanoporeuse dont la taille des cavités dépend de celle des cœurs aromatiques.

Dans le dernier cas, on cherche à obtenir une structure nanoporeuse en co-déposant des molécules ayant un cœur conjugué et portant plusieurs entités fonctionnelles « clip ». La taille des cavités des structures formées pourrait ainsi être modulée, selon les briques élémentaires choisies pour former la monocouche, en interaction entre elles grâce aux « clips ».

Le chapitre suivant est consacré à la géométrie des cavités de la structure en nid d'abeilles. Ce sont les effets liés à la parité des longueurs des chaînes périphériques qui devraient permettre de faire varier subtilement la géométrie des pores. Nous verrons également que pour certaines longueurs de chaîne, il est possible de former un autre réseau nanoporeux.

Pour terminer, le chapitre 5, propose une étude prospective dans le but de modifier l'affinité chimique des cavités. Pour cela, il a été envisagé de greffer à l'extrémité des chaînes

périphériques des groupements polaires. Ceci est nécessaire pour étendre les propriétés de tamis moléculaire à des molécules invitées d'intérêt biologique.



# **CHAPITRE 1 : BIBLIOGRAPHIE, SYSTEME ETUDIE ET OBJECTIFS**

## **Introduction**

Dans ce chapitre bibliographique, seront rappelées en introduction quelques notions relatives à la chimie supramoléculaire avec la présentation de différents types de liaisons faibles et l'illustration de leur implication dans les auto-assemblages. A titre d'illustration, deux exemples d'auto-assemblages en volume (3D), seront décrits.

Le travail de la thèse portant sur les auto-assemblages sur une surface (2D), seront présentés ensuite les facteurs à prendre en compte pour la conception de ces auto-assemblages et la technique de choix pour la caractérisation des monocouches : la microscopie à effet tunnel. Quelques aspects spécifiques liés au confinement des molécules sur une surface seront abordés.

La troisième partie sera consacrée à des topologies d'auto-assemblages spécifiques 2D à savoir les réseaux nanoporeux et les systèmes hôtes-invités. Pour illustrer, l'exemple des molécules de tristilbène formant un réseau en nid d'abeilles sera évoqué.

En effet, ce système fait l'objet de cette thèse qui vise à développer les propriétés de tamis moléculaire de cette architecture.



# I. Chimie supramoléculaire et phénomènes d'auto-assemblage

Depuis les travaux de J.-M. Lehn, D. Cram et C. Pedersen<sup>1-3</sup>, la chimie supramoléculaire a fait l'objet de nombreux travaux de recherche. Cette discipline étudie les auto-assemblages moléculaires, c'est-à-dire la formation de manière spontanée de structures ordonnées à partir de briques élémentaires (molécules). Ce sont des phénomènes de reconnaissance moléculaire qui guident la formation de ces systèmes supramoléculaires fondés sur des interactions non-covalentes de faible énergie.

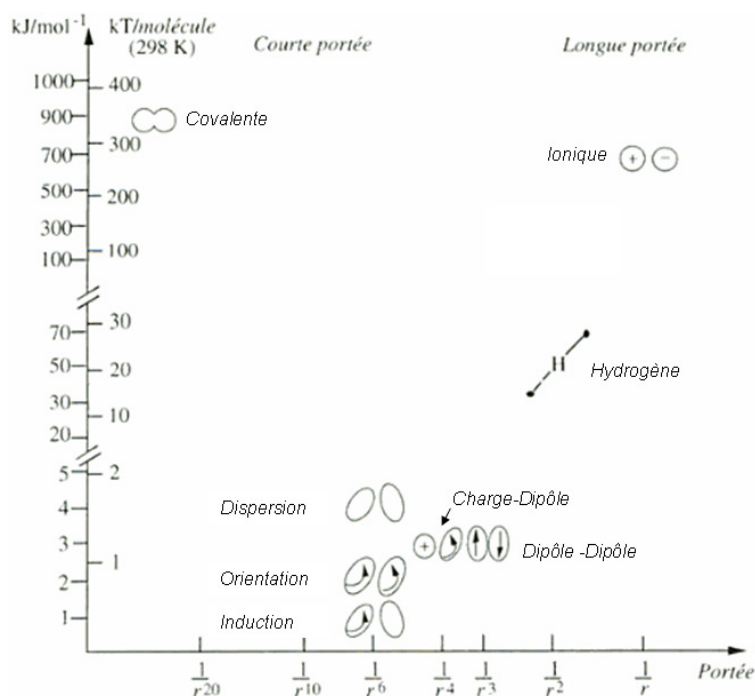
## ***A. Interactions intervenant dans les auto-assemblages***

Les auto-assemblages moléculaires résultent de l'utilisation de « briques moléculaires » (i.e. molécules organiques), qui interagissent entre elles via des liaisons faibles.

Les liaisons physiques (liaisons faibles) résultent de forces intermoléculaires s'exerçant entre atomes ou molécules distinctes, alors que les liaisons chimiques (liaisons fortes ou covalentes) mettent en jeu des forces intramoléculaires. Les deux types de liaison se différencient :

- au niveau du mécanisme de création de la liaison : pour les liaisons faibles, contrairement aux liaisons fortes, il n'y a pas de redistribution des électrons entre molécules. (En comparaison avec le changement complet des orbitales électroniques intervenant dans les liaisons chimiques, les distributions électroniques sont peu perturbées dans les liaisons physiques),
- au niveau de l'intensité : les liaisons fortes ont une énergie très supérieure à l'énergie thermique  $k_B T$  à température ambiante alors que les liaisons faibles ont une énergie de l'ordre de l'énergie thermique  $k_B T$ . Les liaisons faibles sont donc réversibles à température ambiante, d'où des possibilités d'utilisation beaucoup plus riches.

La Figure 1 décrit l'intensité et la portée de différents types de liaison.



**Figure 1 : Représentation d'interactions attractives en fonction de leur intensité et de leur portée. Adapté d'après<sup>4</sup>.**

Les interactions faibles incluent, entre autres, les forces de van der Waals (dispersion, orientation, induction), les liaisons hydrogène ou encore les liaisons  $\pi$ - $\pi$  toutes présentées ci-dessous.

## 1. Interactions de van der Waals

C'est l'étude des gaz qui a permis la découverte des forces de van der Waals. Forces d'attractions intermoléculaires, elles visaient à expliquer l'écart de comportement des gaz par rapport aux gaz parfaits. Elles s'exercent sur des distances faibles et dérivent d'un potentiel en  $\frac{1}{r^6}$  où  $r$  est la distance entre les moments dipolaires des molécules en interaction.

Les interactions de van der Waals, somme des contributions de Keesom, Debye et London, sont toujours attractives entre deux molécules dans le vide, et toujours attractives entre deux molécules/objets identiques en solution.

### a) Effet d'orientation de Keesom

C'est une orientation de type "dipôle permanent - dipôle permanent". Elle s'effectue entre molécules polaires, c'est-à-dire possédant un moment dipolaire non nul et entraîne l'orientation des molécules. Sauf pour des dipôles très forts ou très proches, l'interaction ne provoque pas l'alignement complet des molécules, qui restent libres de s'orienter sous l'action

de l'agitation thermique. Il en résulte une énergie d'interaction moyenne attractive, qui décroît en  $\frac{1}{r^6}$ .

Dans le cas d'auto-assemblages, le mouvement des dipôles est restreint. Ceux-ci sont bloqués. Puisqu'ils sont orientés, ces dipôles ne se comportent pas comme dans le cas des gaz. On sort donc de l'effet d'orientation de Keesom au sens premier. En conséquence, l'énergie de la liaison n'est plus en  $\frac{1}{r^6}$  mais en  $\frac{1}{r^3}$ . On parlera alors d'interaction dipôle-dipôle, puisqu'elle peut-être répulsive ou attractive.

### **b) Effet d'induction de Debye**

C'est une orientation de type "dipôle permanent - dipôle induit". Elle s'effectue entre une molécule polaire et une molécule apolaire qui se polarise sous l'effet du champ électrique créé par la molécule polaire.

### **c) Effet de dispersion de London**

C'est une orientation de type "dipôle instantané - dipôle induit" ou "dipôle instantané - dipôle instantané". Elle s'effectue entre deux molécules apolaires : une molécule apolaire a un moment dipolaire moyen nul, mais à chaque instant, elle a un moment dipolaire non nul (dû aux déplacements des électrons). Elle peut donc interagir avec une autre molécule possédant un moment dipolaire instantané, ou elle peut créer un moment dipolaire induit sur une molécule proche et donc interagir avec elle.

Précisons que le dipôle instantané provient de fluctuations quantiques du nuage électronique. Les forces de London sont très importantes, car toujours présentes (contrairement aux forces de Keesom et Debye). De plus, l'amplitude des dipôles instantanés est généralement comparable, voire supérieure à celle des dipôles permanents des molécules polaires. Les forces de London représentent donc généralement la contribution principale aux interactions de van der Waals.

### **d) Répulsion de cœur dur (forces de Born)**

Il s'agit d'une répulsion à courte portée lorsque les nuages électroniques s'interpénètrent. Le potentiel de répulsion prend une forme exponentielle, mais pour simplifier certains calculs on l'approxime souvent par un potentiel algébrique en  $\frac{1}{r^{12}}$ . On obtient ainsi le potentiel dit de

Lennard-Jones, avec une contribution attractive en  $\frac{1}{r^6}$  qui représente les interactions de van der Waals, et une contribution répulsive de cœur dur en  $\frac{1}{r^{12}}$ .

## **2. Liaison hydrogène**

D'une autre nature que les liaisons de van der Waals, la liaison hydrogène est d'intensité supérieure. Elle est attractive et intervient pour des molécules portant un atome d'hydrogène qui, lié à un atome fortement électronégatif, va interagir avec un doublet non liant d'un atome électronégatif (souvent O ou N). Cette liaison est ainsi impliquée dans la structure spatiale de l'ADN et dans beaucoup d'auto-assemblages faisant interagir des acides carboxyliques<sup>5</sup>.

## **3. Interactions aromatiques $\pi$ - $\pi$ ou arène-arène**

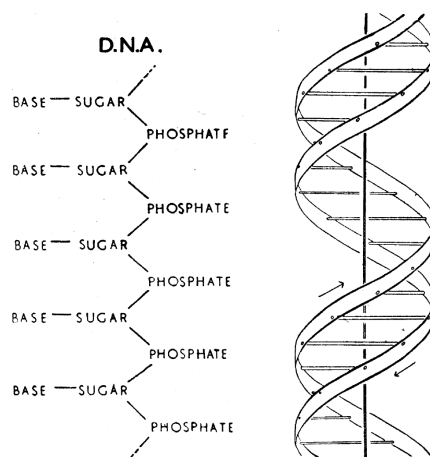
Ces interactions ont lieu entre composés organiques aromatiques. Elles sont attractives et causées par le recouvrement de type  $\pi$ , d'orbitales atomiques p de systèmes  $\pi$ -conjugués et sont d'autant plus importantes que le nombre d'électrons  $\pi$  mis en jeu est élevé. Les molécules aromatiques polycycliques planes, comme le coronène ou le triphénylène, ayant un nombre important d'électrons  $\pi$  délocalisés, interagissent fortement entre elles par l'intermédiaire de ce type d'interaction. Ajoutons que la structure en double hélice de l'ADN profite de ce type d'interaction entre ses bases consécutives.

### ***B. Exemples d'auto-assemblages en volume (3D)***

Pour illustrer comment les interactions décrites ci-dessus peuvent intervenir pour structurer des auto-assemblages 3D, deux exemples très différents seront détaillés. Le premier, d'origine naturelle, est celui de l'ADN dont la structure repose à la fois sur des interactions covalentes, mais également sur des liaisons hydrogène et arène-arène. Une autre architecture supramoléculaire, fondée sur des interactions arène-arène sera présentée : les cristaux liquides colonnaires.

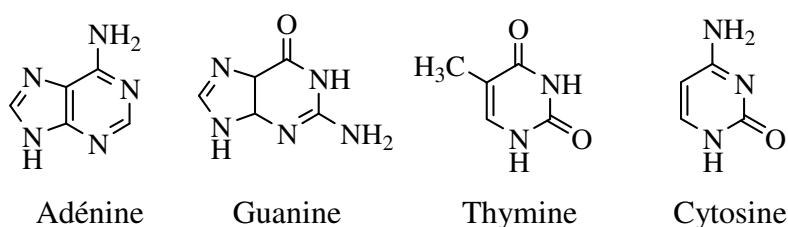
### **1. L'ADN, un exemple d'auto-assemblage biologique**

Présentes dans les systèmes biologiques, liaisons faibles et liaisons fortes sont essentielles aux êtres vivants. Un exemple qui illustre leur rôle est l'ADN. Porteur de l'information génétique de presque tous les organismes vivants, ce complexe macromoléculaire est en forme de double hélice (Figure 2) (structure établie par J. Watson, F. Crick, M. Wilkins et R. Franklin en 1953<sup>6-9</sup>, grâce à la technique de diffraction des rayons X). On dit qu'il est bicaténaire, car constitué de deux brins.

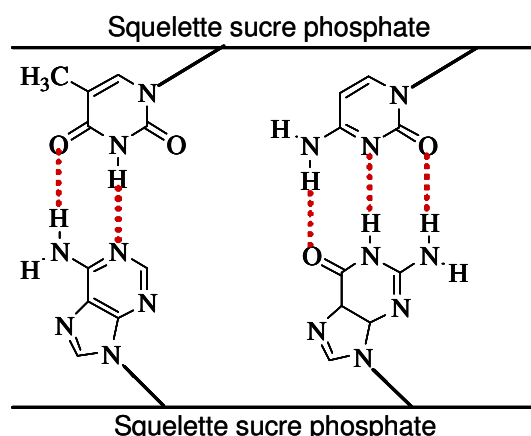


**Figure 2 : Figures extraites de la publication de J. Watson et F. Crick<sup>7</sup>, indiquant (à gauche) la formule chimique d'un brin d'ADN et (à droite) la structure en double hélice prise par deux brins d'ADN.**

Chaque brin résulte de la formation de liaisons covalentes entre sucres, unités phosphates et bases (Figure 3). Les deux brins sont en interaction grâce aux liaisons hydrogène entre les bases complémentaires A-T (adénine-thymine) et G-C (guanine-cytosine) (Figure 3 et Figure 4). La structure est stabilisée à la fois par ces interactions et par les forces de recouvrement (« stacking ») qui existent entre les cycles aromatiques des bases qui sont empilées. Cette stabilité est primordiale pour garder intacte l'information dont est porteur l'ADN. Cependant, les deux brins doivent aussi être facilement séparés pour les étapes de transcription et de réplication de la molécule, ce que permettent les liaisons faibles.



**Figure 3 : Formule chimique des 4 bases constituant l'ADN.**



**Figure 4 : Schéma faisant apparaître l'appariement des bases complémentaires par le biais de liaisons hydrogène de la double hélice d'ADN.**

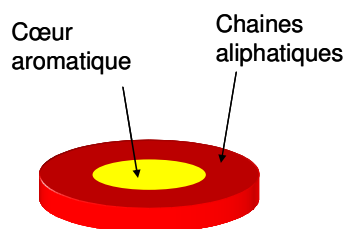
## **2. Les cristaux liquides colonnaires**

Découverts il y a plus d'un siècle, les cristaux liquides ont présenté pendant longtemps un intérêt purement académique. C'est dans les années soixante-dix que leur étude a connu un développement rapide pour répondre aux critères de qualité et de coût des afficheurs à cristaux liquides (LCD). Aujourd'hui, ceux-ci sont intégrés à de nombreux produits issus des nouvelles technologies.

Les cristaux liquides sont une classe particulière de matériaux organiques car ils ne passent pas directement de l'état liquide à l'état solide. La transition de l'un à l'autre des états fait intervenir des phases dont les propriétés structurales sont intermédiaires entre celles d'un liquide et d'un cristal. On parle de phases cristal liquide ou phases mésomorphes. On peut observer des transitions cristal liquide en fonction de la nature des molécules et des paramètres extérieurs (tels la température, la concentration, le solvant ou l'application d'un champ électrique ou magnétique).

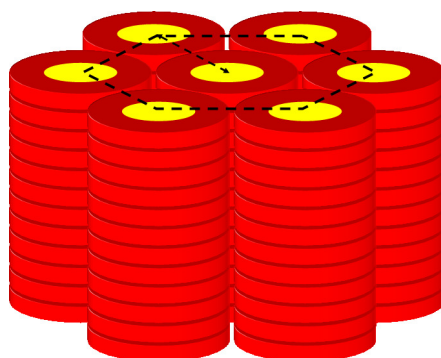
Il existe les phases nématiques, smectiques et colonnaires. Les deux premières phases sont généralement obtenues pour des molécules de forme oblongue, alors que les phases colonnaires sont obtenues pour des molécules en forme de disque<sup>10</sup>.

Les cristaux liquides colonnaires ont été découverts en 1977 par Chandrasekhar et al.<sup>11</sup>. Les molécules discotiques sont composées d'un cœur aromatique et de chaînes aliphatiques périphériques (Figure 5).



**Figure 5 : Représentation schématique d'une molécule discotique.**

Le caractère amphipathique des molécules va induire la formation d'une mésophase : l'affinité entre les cœurs aromatiques va piloter l'auto-assemblage. Les arrangements colonnaires (Figure 6) résultent du recouvrement des orbitales  $\pi$  des cycles aromatiques constituant les cœurs par empilement de ceux-ci. Outre les interactions  $\pi$ - $\pi$ , la structure permet les interactions de van der Waals entre les chaînes aliphatiques désordonnées qui favorisent à la fois la cohésion et le glissement des colonnes les unes par rapport aux autres et confère à l'organisation son caractère cristal-liquide.



**Figure 6 : Représentation schématique de la phase colonnaire hexagonale formée par des molécules discotiques.**

## II. Auto-assemblages bidimensionnels

La chimie supramoléculaire a tout d'abord établi les bases nécessaires pour générer des architectures moléculaires contrôlées en 3D. En effet, connaître le type d'interaction entre différentes briques moléculaires bien choisies, rendait possible la génération des auto-assemblages désirés. Ces édifices ont été révélés et caractérisés, en particulier par les techniques de diffraction.

Le développement des techniques de sondes locales, il y a une trentaine d'année, en rendant possible l'observation des auto-assemblages 2D, en a permis l'essor. Parmi ces techniques, la microscopie à effet tunnel offre une résolution à l'échelle moléculaire de monocouches auto-organisées sur des surfaces atomiquement planes.

Cette technique de microscopie sera détaillée dans la première partie de ce paragraphe. Puis seront abordés quelques points importants concernant les monocouches 2D et leur conception ainsi que leurs avantages par rapport aux systèmes 3D.

### ***A. Le microscope à effet tunnel (STM) : un outil de choix pour la caractérisation de monocouches physisorbées***

Les éléments théoriques et expérimentaux nécessaires à la compréhension du principe et de l'utilisation d'un microscope à effet tunnel (STM pour Scanning Tunneling Microscope) sont brièvement introduits dans ce paragraphe. (On se référera à l'annexe pour une description plus approfondie.) La deuxième partie du paragraphe est consacrée à cette technique à l'interface liquide-solide.

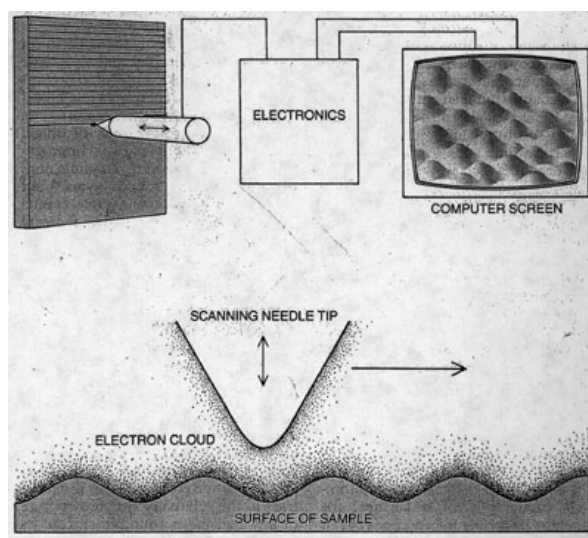
#### **1. Genèse et principe du microscope à effet tunnel**

Le concept d'effet tunnel est apparu dès les fondements de la théorie quantique et il a rapidement servi à interpréter des phénomènes variés (émission de champ, radioactivité  $\alpha$ , ...). Cependant, la première observation d'un courant tunnel n'est rapportée qu'en 1958 dans des jonctions p - n de germanium<sup>12</sup>. On note ensuite quelques études expérimentales, à la fin des années 1960 : Young et ses collaborateurs<sup>13</sup> mettent au point une sorte de microscope à émission de champ, appelé le Topografiner. L'idée de base, très proche de celle du microscope à effet tunnel, est simple : si on approche un émetteur d'électrons assez près d'une surface métallique et que l'on mesure le courant généré par l'émission de champ, pour une haute tension donnée, on aura accès à la distance émetteur-surface, puisque le courant en dépend. Avec une référence de hauteur pour l'émetteur, on peut ainsi calibrer la hauteur de la surface, et en déplaçant l'émetteur le long de la surface, on peut obtenir une cartographie de celle-ci.



Pourtant, ce n'est qu'en 1982 que G. Binnig et H. Rohrer mettent au point le microscope à effet tunnel (STM), permettant d'obtenir l'image de la surface d'un matériau conducteur<sup>14-16</sup>. Ceci leur vaut le prix Nobel de physique en 1986.

Avec l'invention du microscope à effet tunnel, naissaient de nouvelles perspectives concernant l'étude des auto-assemblages en 2D à l'échelle moléculaire. En effet, pour la première fois, il était possible d'obtenir une image directe d'une surface avec la résolution quasi atomique, sans avoir à passer par le réseau réciproque (comme c'est le cas avec les techniques de diffraction).



**Figure 7 : Schéma représentant le principe du microscope à effet tunnel, reproduit d'après *Scientific American*, Aout 1985, page 53 <sup>17</sup>.**

Le microscope à effet tunnel (STM) comporte une pointe métallique qui est approchée à quelques angströms d'une surface conductrice ou semi-conductrice. Une différence de potentiel est appliquée entre ces deux électrodes. Le courant tunnel mesuré entre celles-ci, pendant que la pointe balaye la surface, varie de manière exponentielle en fonction de la distance entre les deux électrodes. Il est alors possible de reconstruire l'image topographique ou plutôt l'image des densités d'états électroniques de la surface et de l'observer à l'échelle quasi atomique et en temps réel. Puisque le courant dépend de manière exponentielle de la distance entre pointe et substrat, avec des constantes de l'ordre de  $10 \text{ nm}^{-1}$ , l'interaction entre l'échantillon et la pointe est limitée aux atomes à l'extrémité de la pointe (l'apex). Il en résulte une grande sensibilité qui permet, pour des échantillons ayant une rugosité inférieure à l'angström, d'atteindre une résolution atomique.

Toute la difficulté de la mise en œuvre de la microscopie à effet tunnel réside dans :

- la mesure du courant tunnel, extrêmement faible (moins de 50 nA), sur des durées compatibles avec la vitesse de balayage (typiquement 0,1 ms),
- la précision et la stabilité mécanique du positionnement de la pointe (au centième d'angström près).

La maîtrise de ces aspects influe sur les caractéristiques de la jonction et par conséquent sur la qualité des images réalisées.

## 2. Interface liquide-solide

Les premières observations de monocouches à l'interface liquide-solide ont débuté à la fin des années 80<sup>18,19</sup> et les auto-assemblages à cet interface font depuis l'objet d'intenses et nombreuses recherches académiques. En effet, le microscope à effet tunnel s'est révélé un outil de choix pour étudier non seulement la structure des monocouches, mais aussi les phénomènes dynamiques ayant lieu à l'interface, à l'échelle moléculaire.

Dans le cadre de cette étude, nous avons travaillé à l'interface liquide-solide. Les paragraphes suivants reprennent un descriptif du dispositif expérimental et quelques spécificités propres à cet environnement.

### a) Dispositif expérimental

Lorsque l'on travaille à l'interface liquide-solide, la jonction tunnel du microscope se trouve immergée dans une solution. Les molécules que l'on souhaite observer y sont dissoutes et peuvent s'adsorber sur la surface de sorte qu'elles forment une monocouche.

La Figure 8 représente le dispositif expérimental pour imager des monocouches physisorbées à l'interface liquide-solide.

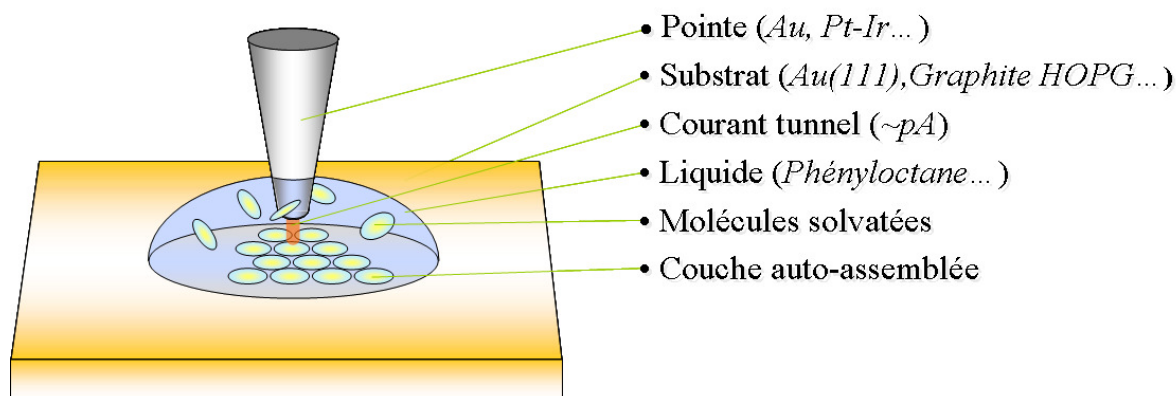


Figure 8 : Schéma représentant la jonction tunnel du microscope à l'interface liquide-solide.

### **(1) Pointes**

Les pointes utilisées à l'interface liquide-solide doivent être conductrices et stables à l'air. C'est le cas des pointes en or et en platine iridié (90/10).

### **(2) Substrats**

Les substrats utilisés en microscopie à effet tunnel doivent répondre à certains critères, à savoir, être :

- de bons conducteurs,
- inertes chimiquement à l'air (et en particulier non oxydables) pour éviter toute modification de surface (non liée aux molécules organiques introduites),
- atomiquement plans sur des surfaces suffisamment importantes.

L'or, le bisulfure de molybdène ( $\text{MoS}_2$ ) et le graphite HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite) sont trois substrats satisfaisant ces exigences.

### **(3) Solvant**

En microscopie à effet tunnel à l'interface liquide-solide, le solvant utilisé a un rôle important. Il agit comme isolant tunnel entre la pointe et l'échantillon et protège la surface des composants atmosphériques (oxygène, eau,...). Il sert également de vecteur au dépôt des molécules qui y sont solubilisées, et qui peuvent ainsi diffuser librement jusqu'à la surface. Ses caractéristiques physiques et chimiques doivent donc satisfaire un certain nombre de critères :

- Il doit être apolaire (et donc hydrophobe) afin d'éviter toute conduction ionique entre pointe et échantillon.
- Il doit solubiliser les molécules que l'on souhaite observer. (En pratique, les liquides qui sont peu ou pas polaires sont rarement de bons solvants. Ainsi, pour une molécule donnée, il n'est pas évident de trouver le solvant adapté).
- Sa viscosité doit être élevée afin d'éviter que la solution ne recouvre tout le porte-échantillon pendant le temps de l'expérience.
- Il doit être peu volatil pour assurer des temps d'acquisition corrects (supérieurs à 20 minutes).
- Il doit rester liquide dans toute la gamme de température étudiée.
- Sa toxicité est également à prendre en compte, étant donnée la fréquence d'utilisation. Cependant un faible taux d'évaporation, de faibles volumes engagés et l'absence de l'opérateur dans la pièce lors de la phase d'acquisition de données, réduisent fortement les quantités éventuellement absorbées.

## **b) Spécificités de la microscopie à effet tunnel à l'interface liquide-solide**

- D'un point de vue pratique, la totalité du microscope est directement à l'air, ce qui simplifie la mise en œuvre expérimentale par rapport à l'ultra vide.
- Les dépôts de molécules réalisés à l'interface liquide-solide conduisent à des dépôts mono-couches (bi-couches dans de rares cas). En effet, l'adsorption de molécules à l'interface avec le liquide est directement liée à une affinité entre molécules et substrat, résultant en une liaison chimique ou physique. Une fois la première couche déposée, la surface présente une couche uniforme de molécules. Le dépôt de couches supplémentaires résulterait cette fois d'une affinité entre molécules. Or, dans le solvant choisi, les molécules sont solubles et donc, par définition, non agrégées. Les molécules devant former les couches supplémentaires resteront en solution. Cette technique permet d'étudier des systèmes parfaitement bidimensionnels, directement liés au substrat.
- Ce medium permet la réalisation d'expériences visant à étudier des phénomènes dynamiques : évolution en temps réel de l'arrangement, dynamiques d'échanges entre la surface et le liquide à l'échelle de la molécule unique...

**A propos de phénomènes dynamiques :** les molécules constituant la monocouche auto-assemblée sont toujours en interaction avec la solution et sujettes à des phénomènes dynamiques.

Ces phénomènes peuvent avoir lieu de manière spontanée ou être induits par des stimuli externes (modification de la température, modification électrochimique, lumière, introduction de nouvelles molécules dans le milieu, pointe...).

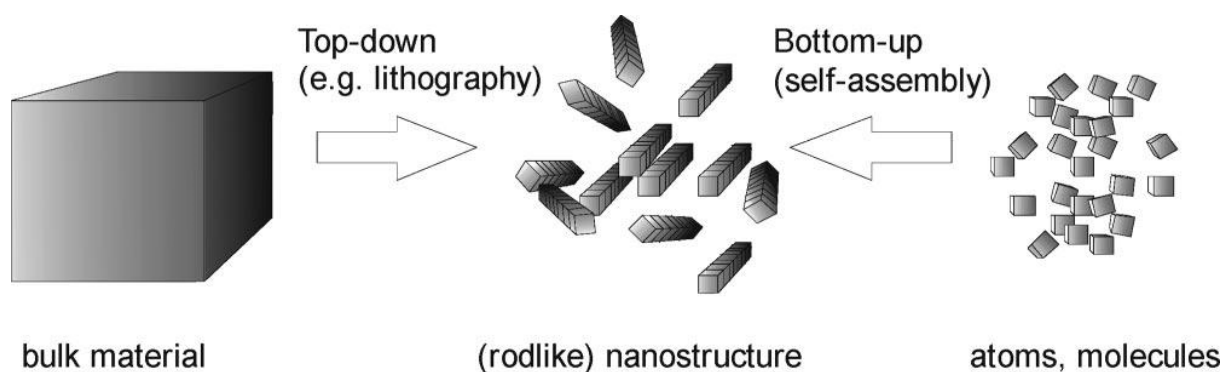
Il ne faut pas oublier que l'image obtenue par microscopie à effet tunnel correspond à une image moyenne dans le temps d'un système qui n'est pas toujours figé et que les informations relatives aux modifications de l'arrangement dans le temps sont limitées par la vitesse d'acquisition (A titre d'exemple, le microscope utilisé permet d'acquérir des images à la vitesse de 1 ms par pixel soit 2 minutes par images. Le choix d'imager à une échelle permettant de voir quelques molécules permet de discerner certains phénomènes dynamiques locaux).

On peut étudier des évolutions lentes par rapport à la vitesse d'acquisition comme l'évolution de domaines, mais aussi à l'échelle d'une molécule (isomérisation, mouvement de molécules marquées au sein d'une monocouche, déplacement de molécules adsorbées sur sites spécifiques...)

## ***B. Monocouches auto-assemblées sur une surface, observées par microscopie à effet tunnel***

### **1. Conception d'auto-assemblages 2D**

Les auto-assemblages moléculaires bidimensionnels<sup>20,21</sup> font actuellement l'objet d'un engouement en raison des applications potentielles de ces arrangements pour la nanostructuration de surfaces par approche ascendante (ou bottom-up).<sup>22</sup> Dans ce cas, le système final résulte de l'assemblage d'atomes ou molécules. Cette approche souvent évoquée dans le domaine des nanotechnologies s'oppose à l'approche descendante (ou top-down) qui part d'un matériau façonné ultérieurement à l'aide de technique de gravure par exemple.



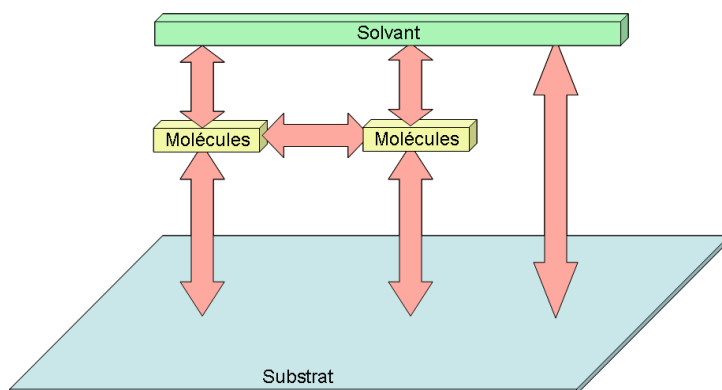
**Figure 9 : Illustration des approches ascendante (top-down) et descendante (bottom-up). D'après<sup>23</sup>.**

Pour que le domaine des auto-assemblages 2D permette le développement d'applications, il convient d'abord de progresser dans la compréhension des mécanismes fondamentaux qui les régissent. Ceci permet ensuite de maîtriser la conception de systèmes modèles fonctionnels, tels les systèmes hôte-invité qui pourraient trouver des applications concrètes, (de tamis moléculaire pour le dernier exemple cité).

Les monocouches auto-assemblées sur un substrat sont soit chimisorbées, soit physisorbées. Dans le premier cas, les molécules sont greffées sur une surface par des liaisons covalentes, comme pour les thiols chimisorbés sur l'or. Dans le second cas, les réseaux bidimensionnels résultent de l'auto-assemblage de molécules physisorbées sur une surface. Les monocouches observées vont dépendre de la compétition entre différentes interactions clés qui sont à prendre en compte pour comprendre la formation des auto-assemblages :

- Sous ultra vide, les interactions molécules/substrat et intermoléculaires,

- A l'interface liquide-solide, s'ajoutent les interactions du solvant avec le substrat et les molécules (Figure 10).



**Figure 10 : Interactions clés guidant les auto-assemblages à l'interface liquide-solide. Sous UHV, le schéma se simplifie puisqu'il n'y a pas de solvant.**

Les interactions entre molécules sont généralement des liaisons faibles. On dispose de différents types de liaison (voir I.A Interactions intervenant dans les auto-assemblages) pour concevoir des auto-assemblages<sup>24</sup>. Rappelons que les liaisons hydrogène<sup>5,25</sup> et métal-ligand<sup>26</sup> sont relativement fortes et directionnelles. D'autres types de liaison faible peuvent régir les auto-assemblages comme les interactions de van der Waals<sup>27</sup>.

## **2. Aspects spécifiques des systèmes 2D par rapport aux systèmes 3D**

### **a) Adsorption**

Reprenons l'exemple des cristaux liquides colonnaires, abordé précédemment, pour illustrer certaines différences entre auto-assemblages 3D et 2D. En volume, les molécules sont arrangées en colonnes. Le confinement sur la surface ne laisse plus observer les colonnes : les molécules forment une monocouche sur la surface. Les différentes parties de la molécule (cœurs et chaînes aliphatiques) interagissent alors avec la surface. Le travail de Charra et al.<sup>28</sup>, avec des molécules discotiques ayant des cœurs triphénylène, montre également que les molécules tendent à former l'arrangement le plus dense possible sur la surface, afin de rendre maximale l'énergie d'adsorption par unité de surface. Ainsi, les considérations géométriques liées à la forme des molécules sont un premier guide pour expliquer les structures observées. Cependant, d'autres types d'interactions sont à prendre en compte.

## **b) Organisation dans le plan : Epitaxie/ Influence du substrat**

Comme mentionné précédemment, on peut expliquer en partie la formation d'auto-assemblages sur une surface par des considérations stériques. Cependant, d'autres facteurs influent et sont à prendre en compte comme les interactions latérales entre molécules et la nature du substrat.

Tout d'abord, l'interaction molécules-substrat doit permettre à celles-ci de se mouvoir latéralement sur la surface lors de leur dépôt pour « rencontrer » d'autres molécules et interagir. Si les interactions molécules substrats sont trop importantes, les mouvements latéraux des molécules sur la surface seront bloqués et l'auto assemblage ne pourra pas se produire car la reconnaissance par chimie supramoléculaire sera limitée. Dans le cas inverse, la cristallisation 2D ne pourra se produire car les molécules auront une mobilité trop importante sur la surface.

La stabilité de l'auto-assemblage 2D dépend donc d'une compétition entre les interactions intermoléculaires, mais aussi des interactions molécules-substrat.

Le cas des alcanes et des chaînes aliphatiques sur le graphite est un bon exemple. Pour observer en microscopie à effet tunnel des molécules organiques, il n'est pas rare qu'on leur greffe des chaînes aliphatiques périphériques afin de favoriser leur ancrage sur le graphite<sup>27</sup>. Cela s'explique d'une part, car la barrière de désorption des molécules est plus élevée lorsque celles-ci portent des chaînes aliphatiques, et d'autre part à cause des interactions entre chaînes. Les chaînes alkyles périphériques vont avoir tendance à se positionner sur le graphite HOPG comme les alcanes selon le modèle de Groszek<sup>29</sup> (Figure 11), c'est-à-dire qu'elles forment des lamelles bidimensionnelles compactes, constituées de chaînes rectilignes orientées dans la direction  $\langle 100 \rangle$  du graphite HOPG<sup>30-32</sup>.

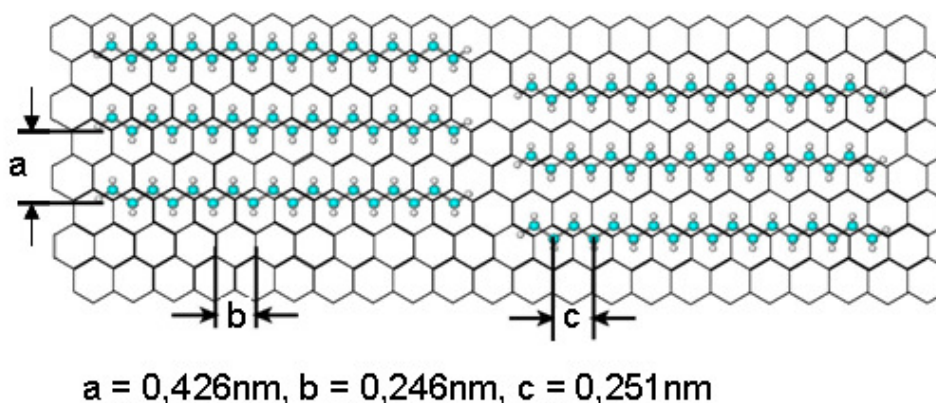
- Interactions molécules-substrat :

Dans sa configuration trans, le zigzag plan du squelette carboné de la molécule d'alcane est aligné parallèlement à la surface de sorte que les atomes d'hydrogène les plus proches du graphite, occupent à peu près le centre d'un motif hexagonal de celui-ci. Cette adsorption épitaxiale conduit à une énergie stabilisatrice de 64 meV par groupement méthylène<sup>33</sup>.

- Interactions molécules-molécules :

Les chaînes étant adsorbées parallèlement les unes aux autres, à une distance  $a = 0,426$  nm imposée par le graphite, il existe une interaction entre elles. L'énergie de cristallisation 2D peut être évaluée à environ 20-25 meV par paire de groupements méthylènes en regard l'un de

l'autre<sup>34</sup>. L'interaction inter-chaînes est donc d'autant plus forte que le nombre de groupements méthylènes se faisant face est élevé.



**Figure 11 : Schéma représentant des chaînes aliphatiques ( $C_{18}H_{38}$ ) adsorbées sur du graphite HOPG conformément au modèle de Groszek. La distance entre chaînes aliphatiques est notée  $a=0,426\text{ nm}$ , celle entre motifs de graphite successifs  $b=0,246\text{ nm}$  et la longueur du motif C-C-C est notée  $c=0,251\text{ nm}$ . Adapté d'après<sup>35</sup>.**

- Effet de la commensurabilité :

Cet effet est lié à la longueur des chaînes : il y a une longueur au delà de laquelle deux structures ne peuvent plus s'ajuster car leurs périodicités sont différentes.

En observant les longueurs caractéristiques des motifs associés aux deux constituants du système alcane-graphite (la longueur du motif C-C-C notée  $c = 0,251\text{ nm}$  et celle entre motifs de graphite successifs notée  $b = 0,246\text{ nm}$ ), on constate que le système est caractérisé par un paramètre critique : sa période de commensurabilité  $T$  calculée ci-dessous.

$$T = \frac{c \times b}{|c - b|} = 12,35\text{ nm}$$

L'influence de la commensurabilité sur la structure a été finement étudiée pour des alcanes adsorbés sur Au (111) par Marchenko et al.<sup>36,37</sup>. Son influence pour les chaînes aliphatiques sur le graphite n'est à prendre en compte que pour des longueurs de chaînes très élevées, car la valeur de  $T$ , égale à  $12,35\text{ nm}$ , correspond à une longueur légèrement supérieure à une chaîne comportant 51 atomes de carbone. Cette valeur est bien supérieure à celle calculée pour l'or de  $1,95\text{ nm}$ , correspondant à une longueur légèrement supérieure à une chaîne comportant 16 atomes de carbone. Puisque le motif des chaînes alcanes est plus proche de celui du graphite HOPG que de celui de l'or Au(111), on en conclut que la position de stabilité des chaînes alcanes est plus fermement imposée par le graphite que par l'or, ce qui restreint les phénomènes de glissement de la chaîne le long de l'axe du graphite.



### **c) Chiralité induite par la surface**

Le confinement des molécules en deux dimensions peut induire de nombreux phénomènes de chiralité décrit dans la littérature<sup>38,39</sup>, en particulier à l'interface liquide-solide<sup>40,41</sup>. Non seulement les molécules chirales, mais également les molécules achirales peuvent s'auto-assembler sur une surface en domaines chiraux<sup>28</sup>.

Il existe deux cas pour les molécules achirales :

- Certaines molécules planes achirales peuvent créer des motifs 2D chiraux sur une surface. Ceci peut s'observer pour des molécules qui, adsorbées sur une face, ne sont plus superposables par rotation ou par translation dans le plan à la même molécule adsorbée sur l'autre face. Ces molécules sont appelées pro-chirales. Puisque ces molécules peuvent s'adsorber sur une face ou l'autre de manière équiprobable, on retrouve sur la surface un mélange racémique des deux types de domaine.
- D'autres molécules achirales le restent une fois adsorbées, mais peuvent quand même former des domaines chiraux soit:
  - car leur orientation est décalée par rapport au substrat,
  - parce que leur arrangement correspond à la répétition d'un motif chiral (arrangement supramoléculaire chiral)<sup>28</sup>.

Dans ces situations aussi, la probabilité de former les deux types de domaine énantiomère est égale. Localement, on retrouve donc des domaines chiraux, mais dans l'ensemble, la surface est achirale.

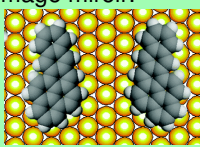
TYPE DE MOLECULE ACHIRALE	Phénomène de chiralité au niveau de		Expression de la chiralité au niveau	
	la molécule	l'organisation	local	global
non pro-chirale	NON, la molécule est superposable à son image miroir.	NON	NON	NON
		OUI, les molécules forment un motif chiral ou sont orientées spécifiquement par rapport au substrat	OUI	NON
pro-chirale	OUI, la molécule n'est pas superposable à son image miroir. 	NON	OUI	NON
		OUI, les molécules forment un motif chiral	OUI	NON

Figure 12 : Tableau résumant les manifestations de chiralité pour des molécules achirales adsorbées sur une surface.

### Exemples :

Voici quelques exemples tirés de travaux réalisés par différentes équipes, illustrant les phénomènes de chiralité mentionnés ci-dessus pour des molécules achirales adsorbées sur une surface.

#### ○ Molécules pro-chirales

Des molécules de naphtho[2,3-a]pyrène ont été déposées sur Au(111) par Parkinson et al.<sup>42</sup>. Ces molécules sont bien pro-chirales (Figure 13) et forment deux domaines énantiomères illustrés sur la Figure 14.

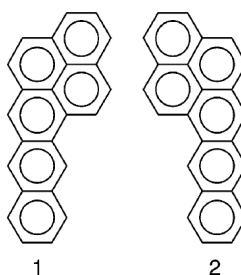
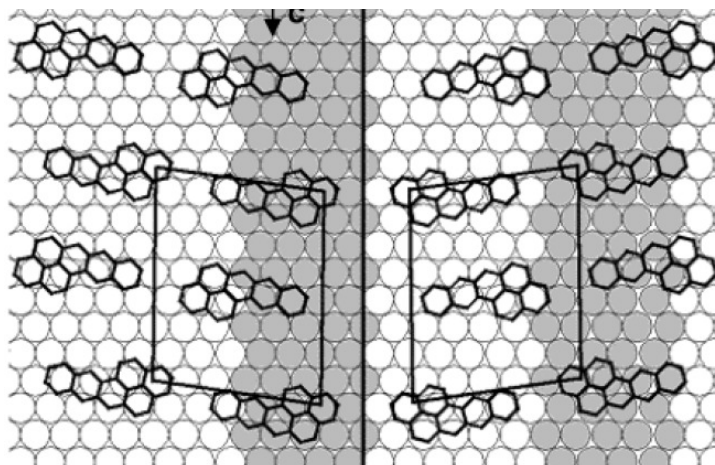


Figure 13 : Structure de la molécule de naphtho[2,3-a]pyrène qui est pro-chirale. Selon que la molécule est adsorbée sur une face ou l'autre, on obtient les énantiomères désignés 1 ou 2.

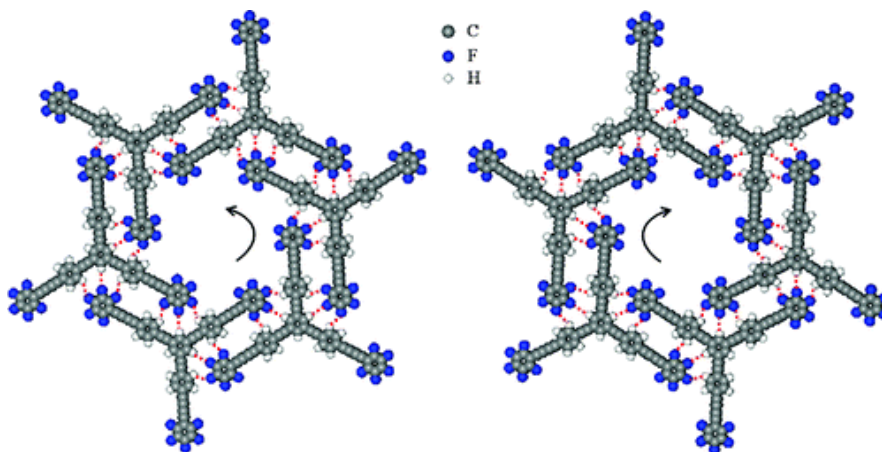


**Figure 14 : Représentation de deux domaines chiraux formés respectivement par les énantiomères 2 et 1 sur Au (111).**

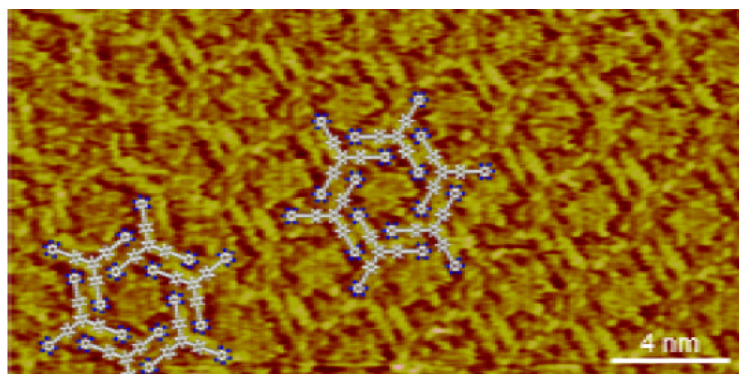
- Molécules achirales, non pro-chirales

Comme mentionné précédemment, les molécules achirales non pro-chirales peuvent parfois former des réseaux chiraux 2D. C'est le cas lorsqu'elles forment un motif chiral et/ou qu'elles s'adsorbent décalées par rapport aux axes de symétrie du substrat.

Des images de domaines chiraux ont été réalisées par Chi et al.<sup>43</sup>. Les molécules utilisées ne sont ni chirales, ni pro-chirales, mais forment un motif chiral fondé sur des liaisons hydrogène (Figure 15 et Figure 16).



**Figure 15 : Représentation du motif chiral et son énantiomère formés par les molécules achirales, non pro-chirales étudiées ; les liaisons hydrogène sont symbolisées par des pointillés de couleur rouge. D'après<sup>43</sup>.**

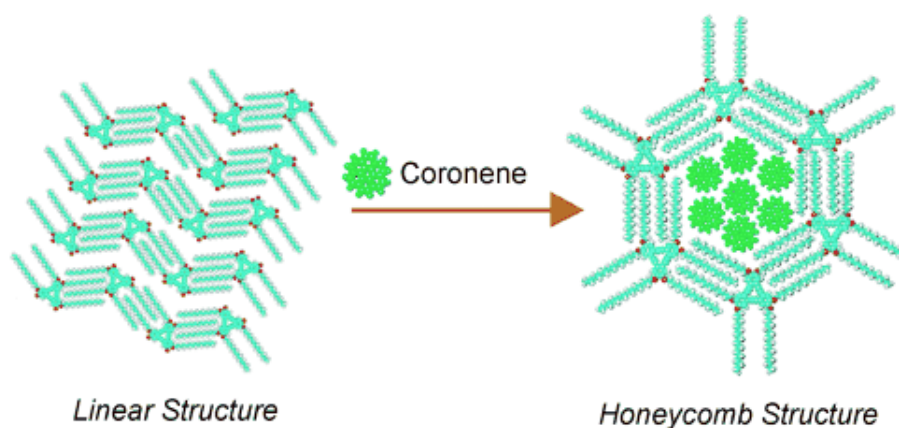


**Figure 16 :** Image STM à laquelle a été superposé le modèle d'organisation des molécules. On peut observer les deux domaines énantiomères formés. Adapté d'après<sup>43</sup>.

#### **d) Interaction avec le soluté**

Pour des cristaux 3D, seules les molécules placées en surface sont facilement accessibles pour les molécules du soluté alors que, pour des cristaux 2D, toutes les molécules le sont. Dans le cas des monocouches auto-assemblées, il semble donc envisageable d'interagir avec toutes les molécules adsorbées.

Des travaux ont montré que grâce à la flexibilité des liaisons faibles qui structurent certaines monocouches, on peut obtenir un réarrangement des molécules auto-assemblées. Celles-ci vont pouvoir se réorganiser autour des molécules nouvelles introduites dans le milieu (Figure 17 et Figure 18)<sup>44,45</sup>.



**Figure 17 :** Schéma représentant le réarrangement d'une monocouche lors de l'ajout de nouvelles molécules dans le milieu. D'après<sup>44</sup>.

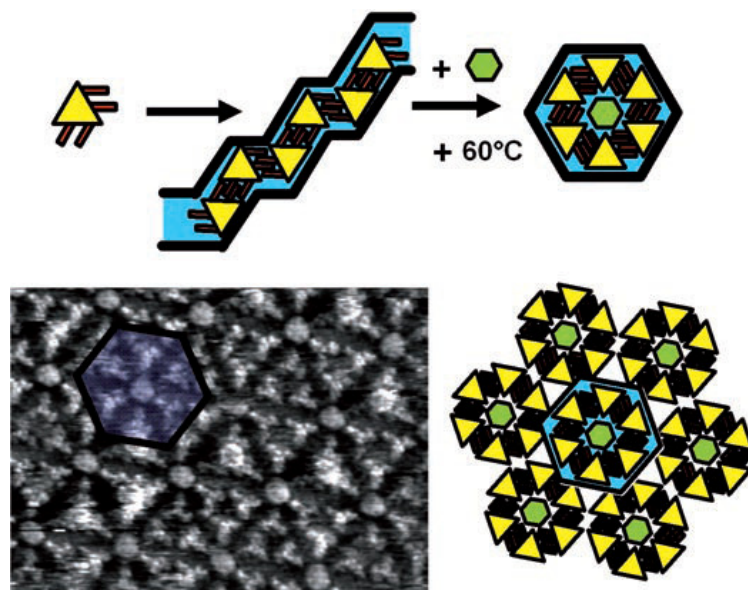


Figure 18 : En haut : Schéma représentant le réarrangement d'une monocouche de molécules bifonctionnelles ayant un cœur 2,4,6-tristyrylpyridine lors de l'ajout de molécules d'hexabenzocoronène dans le milieu. En bas : Image STM (25.7 x 18.7 nm<sup>2</sup>) de la monocouche après réarrangement induit par l'ajout de molécules d'hexabenzocoronène (à gauche) et schéma de la structure correspondante (à droite). D'après<sup>45</sup>.

Il est donc envisageable de capter voire relarguer des molécules via des monocouches, grâce à leur interaction avec leur environnement.

### III. Auto-assemblages 2D nanoporeux

Les réseaux en nid d'abeilles, étudiés dans le cadre de ce travail de thèse, font partie des nombreux réseaux bidimensionnels observés à l'interface liquide-solide grâce au microscope à effet tunnel (STM). Les études réalisées grâce à cet outil, dans un premier temps très descriptives, sont progressivement devenues plus prédictives et les structures fonctionnalisant les surfaces de plus en plus complexes.

Parmi les réseaux étudiés, les arrangements nanoporeux<sup>46-48</sup> constituent un cas particulièrement intéressant permettant d'envisager des systèmes hôtes-invités<sup>49</sup>. Nous allons dans un premier temps présenter les différents types de matrice nanoporeuse qui ont été développés, résultant d'interactions covalentes ou non.

Ces structures ont fait l'objet de nombreuses études visant à tirer profit des cavités formées sur la surface. Néanmoins, les paramètres régissant l'obtention des différents assemblages ne sont encore pas parfaitement connus et font l'objet de nombreuses études. (En effet, on comprend aisément l'importance de contrôler précisément le type d'assemblage que l'on souhaite obtenir.)

Nous verrons ensuite les résultats de travaux sur des structures nanoporeuses réalisés avec des molécules de tristilbène. Ceci permettra d'introduire le contexte et les objectifs de cette thèse.

#### ***A. Définitions : Systèmes multi-composants et hôte-invité***

Il faut distinguer systèmes multi-composants et systèmes hôte-invité, sachant que certains systèmes cumulent les deux qualificatifs.

Le système multi-composant résulte de l'auto-assemblage de différentes molécules.

Le système hôte-invité est constitué d'une matrice hôte nanoporeuse (celle-ci peut être composée d'un seul ou de plusieurs types de molécule). L'auto-assemblage nanoporeux, une fois formé, est capable de capter d'autres molécules : les molécules invitées.

#### ***B. Différentes stratégies de conception de réseaux nanoporeux***

Deux stratégies ont été utilisées pour la conception de divers réseaux nanoporeux<sup>46</sup>. La première consiste à synthétiser des molécules cycliques comportant une cavité, puis d'adsorber ces molécules sur la surface d'étude. L'autre possibilité est de former les cavités directement sur la surface par auto-assemblage de molécules. Cette approche doit prendre en compte la nature de la surface, qui peut être un paramètre pour la formation du réseau.

Lorsque les réseaux nanoporeux obtenus permettent de piéger d'autres molécules, on parle de système hôte-invité.

### **a) Réseaux nanoporeux obtenus à partir de macrocycles**

La littérature présente différents réseaux, réalisés à partir de macrocycles. Ether couronne, macrocycles organiques, calixarènes, cyclothiophènes... ont pu être assemblés de manière régulière et ainsi servir de matrice hôte.

- Ether couronne

Certains éthers couronne sont capables de former une monocouche bien organisée sur HOPG<sup>50</sup>. Ainsi, des réseaux obtenus grâce à l'auto-assemblage de ces molécules ont pu être utilisés pour complexer des ions comme le potassium<sup>51</sup> ou le calcium<sup>52</sup>.

- Macrocycles organiques

Sur HOPG, on retiendra les travaux avec des macrocycles à squelette phényl-éthynyl portant de chaînes aliphatiques<sup>53</sup> et des macrocycles de type pyridinophane ou benzenophane captant des cations tropylium<sup>54</sup>.

- Macrocycles volumineux

Pour piéger des molécules de fullerène C<sub>60</sub>, les calix[8]arènes ont été utilisés sur Au(111)<sup>55</sup> ainsi que les cyclothiophènes sur le graphite.<sup>56</sup>

### **b) Réseaux nanoporeux obtenus à partir de briques moléculaires**

Ce second type de réseau est généralement formé à partir d'interactions non covalentes. Néanmoins, on trouve dans la littérature des exemples de réseaux nanoporeux covalents formés in situ<sup>57</sup>.

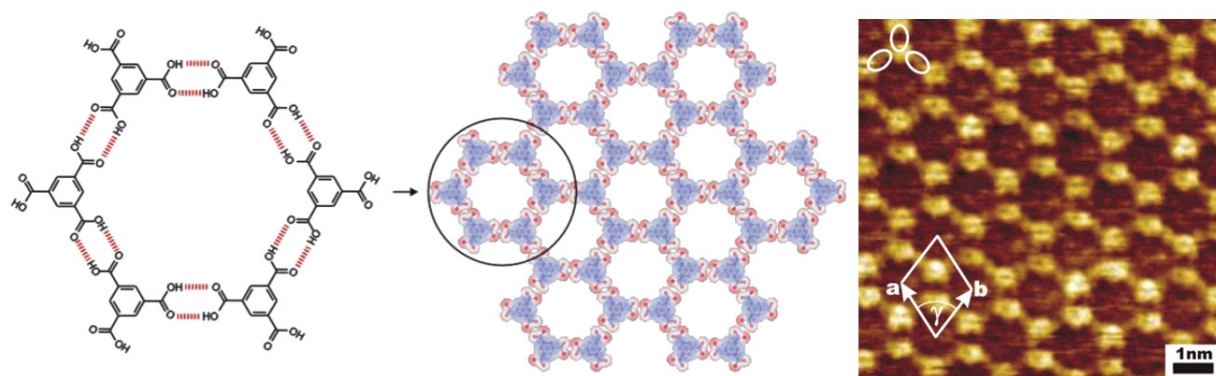
Rappelons que sur la surface, les molécules vont avoir tendance à former le réseau le plus dense possible. Dans ce contexte, la difficulté est de choisir et de concevoir un système qui gagne en énergie à travers des interactions (entre molécules ou entre molécules et surface) qui lui permettent de laisser des pores de surface vide.

#### ***(1) Auto-assemblages peu influencés par les interactions avec la surface***

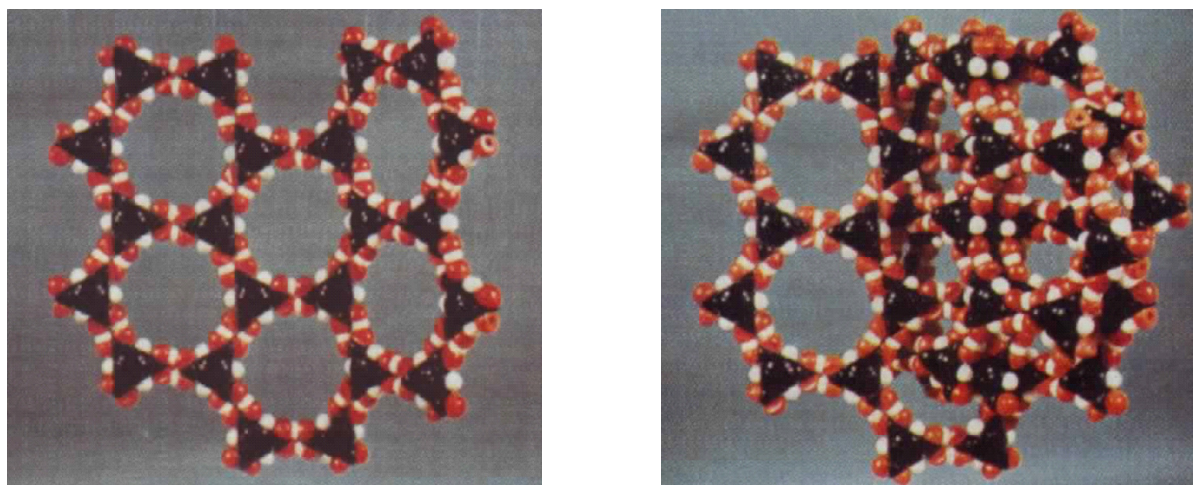
Certaines molécules ont des interactions suffisamment importantes entre elles pour que leur auto-assemblage en 2D ne soit quasiment pas influencé par la nature de la surface sur laquelle elles sont déposées, à tel point que l'on retrouve des similitudes entre structure 2D et auto-assemblage en 3D de ces molécules. C'est le cas pour l'un des premiers réseaux nanoporeux dont la formation est relatée dans la littérature à la fois sous UHV et à l'interface liquide-



solide<sup>58-61</sup>. Il résulte de la formation de liaisons hydrogène entre molécules d'acide trimésique (TMA). Le réseau 2D nanoporeux est comparable à des parties du réseau 3D (Figure 19 et Figure 20). Cependant, le réseau 3D résulte de l'enchevêtrement de la structure observée en 2D, de sorte qu'en 3D il n'y a pas de cavités vides<sup>62</sup>. Rappelons qu'en 3D ou en 2D, les vides sont coûteux en énergie pour les structures cristallines.



**Figure 19 :** Représentation des molécules d'acide trimésique en interaction grâce à des liaisons hydrogène en rouge (à gauche). Représentation schématique de la structure nanoporeuse observée sur graphite HOPG par les molécules d'acide trimésique, (au milieu). Image STM de la structure nanoporeuse observée sur graphite HOPG par les molécules d'acide trimésique (à droite). D'après<sup>61</sup>.



**Figure 20 :** A gauche : Modèle de structure correspondant à une portion du réseau de TMA ; A droite : Modèle de structure correspondant à une portion du réseau de TMA montrant l'enchevêtrement dont est constitué le polymorphe 3D. D'après<sup>62</sup>.

Le réseau 2D a été exploité comme système hôte pour des molécules de fullerène C60<sup>63</sup> et de coronène<sup>61</sup> qui ont pu être délogées des cavités en utilisant la pointe du microscope à effet tunnel.



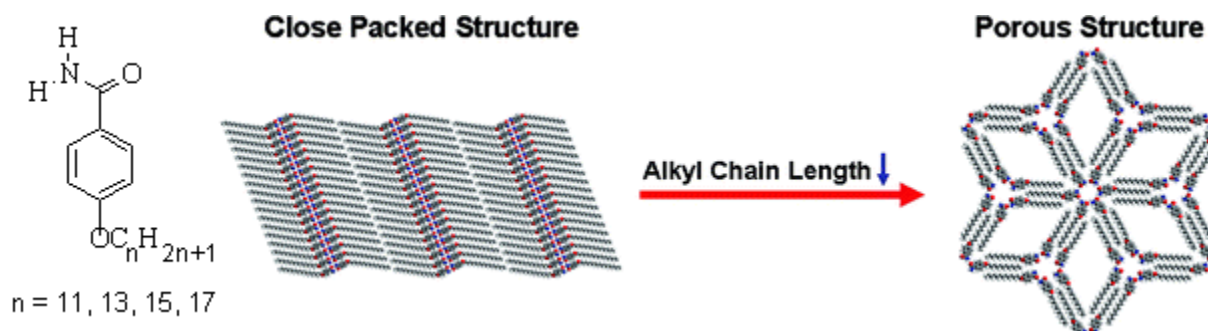
Un autre système, fondé sur des interactions entre dérivés d'acide trimésique, accepte dans ses cavités des molécules de coronène et de phtalocyanine.<sup>64</sup>

De nombreux réseaux nanoporeux ont été formés sous UHV<sup>65-68</sup> et parmi eux, certains montrent des phénomènes d'adsorption/désorption de molécules invitées<sup>69,70</sup>, comme le réseau de porphyrines sur Ag (111), qui a permis de piéger des C<sub>60</sub>.<sup>71</sup>

## (2) Auto-assemblages conditionnés par la surface

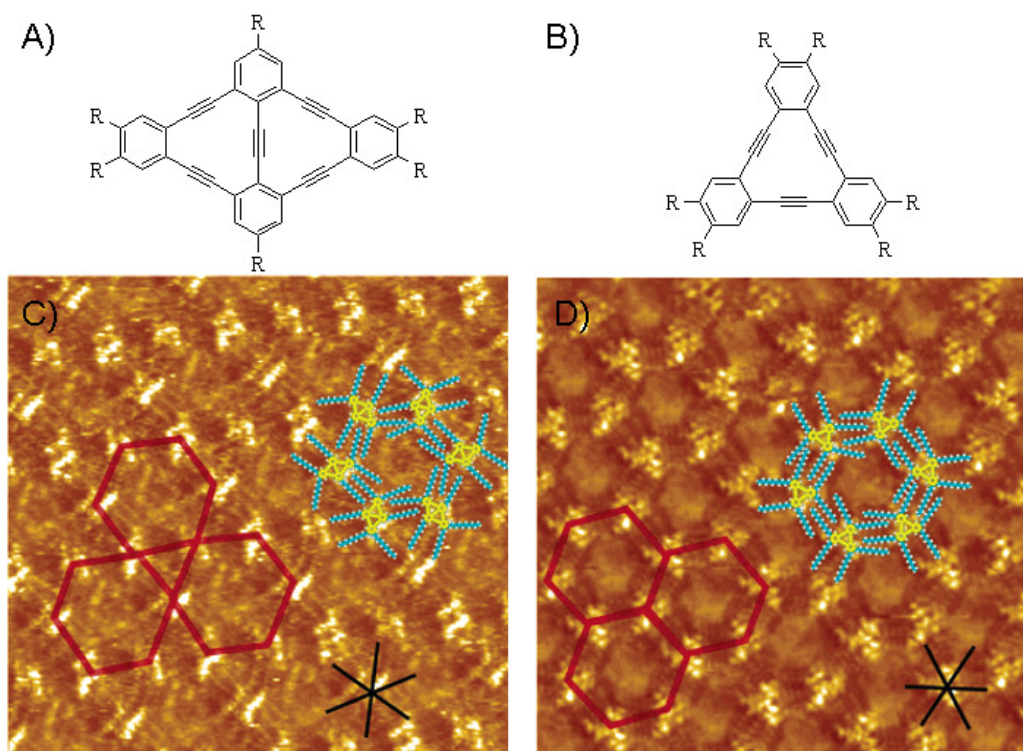
### (a) Exemples

La formation de certains auto-assemblages nanoporeux est largement dépendante du substrat, à cause des interactions molécules-surface. C'est en particulier le cas pour certains auto-assemblages sur le graphite HOPG, faisant intervenir des chaînes aliphatiques. Celles-ci se positionnent en épitaxie par rapport au graphite ((II.B.2.b) ci-dessus). Ahn et al.<sup>72</sup> ont récemment mis en évidence la formation d'un réseau nanoporeux pour certains dérivés alcanes ayant des longueurs de chaînes appropriées. L'arrangement obtenu respecte l'épitaxie des chaînes sur le graphite (Figure 21). Il met en jeu les interactions entre chaînes aliphatiques, celles entre chaînes et graphite, et les liaisons hydrogène entre fonctions amides.



**Figure 21 :** Schéma (à gauche) adapté d'après<sup>72</sup> représentant les deux types d'arrangement obtenus pour les dérivés d'alcanes (à droite) étudiés par Ahn et al.. Les deux structures respectent l'épitaxie des chaînes sur le graphite.

Il existe aussi des réseaux nanoporeux fondés uniquement sur des interactions de van der Waals. Ainsi De Feyter et al. ont montré que différentes molécules d'annulène portant des chaînes aliphatiques permettaient l'obtention de réseaux 2D nanoporeux à l'interface liquide-solide, qu'il s'agisse de réseaux Kagomé ou en nid d'abeilles, obtenus respectivement pour des molécules ayant des cœurs de forme de losange ou de triangle (Figure 22)<sup>73,74</sup>. L'influence du solvant a également été mise en évidence.

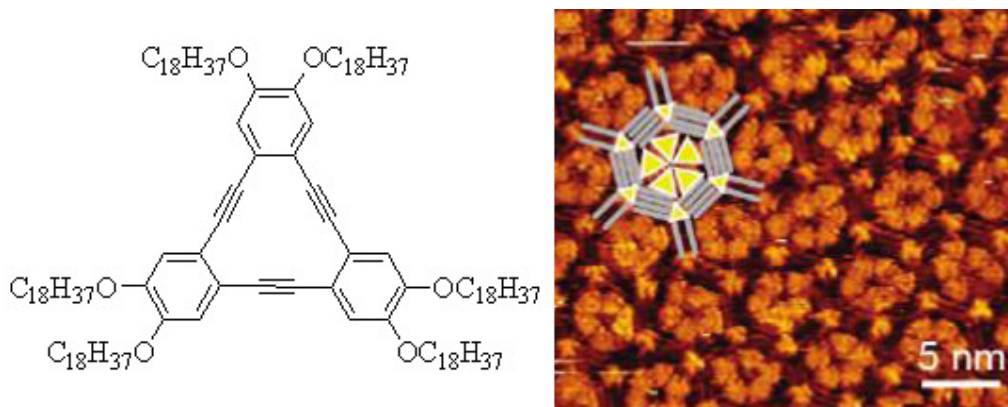


**Figure 22 :** Images STM C) du réseau Kagomé (20x20 nm<sup>2</sup>) et D) du réseau en nid d'abeilles (18,7x18,7nm<sup>2</sup>) obtenus respectivement pour le dépôt des molécules représentées en A) et B) pour  $R = C_{10}H_{21}$ , adapté d'après<sup>73</sup>.

La famille des molécules annulène portant des chaînes aliphatiques a été étudiée, mettant en évidence l'influence de la longueur des chaînes aliphatiques. Il y a formation de structures nanoporeuses pour les chaînes les plus courtes et de structures linéaires plus denses pour les chaînes plus longues. Cependant, la concentration permet d'influer sur la formation d'un réseau ou l'autre<sup>75</sup>. Cet effet de la concentration sera abordé en détail dans la suite du manuscrit.

Pour les molécules annulène portant des chaînes aliphatiques, il a également été constaté que l'introduction de molécules invitées dans le milieu peut provoquer le réarrangement de la structure linéaire en une structure nanoporeuse aux cavités occupées par les molécules invitées. Pour des chaînes suffisamment longues, les réseaux en nid d'abeilles comportent plusieurs molécules invitées par cavités<sup>44</sup>.

Le même type de transition a été observé pour un réseau linéaire formé par des molécules portant des chaînes encore plus longues, lors de l'ajout de molécules invitées plus larges que celles de coronène dans milieu<sup>76</sup>. La rotation de ces molécules au sein des cavités ainsi que leur adsorption-désorption ont pu être observées (Figure 23).



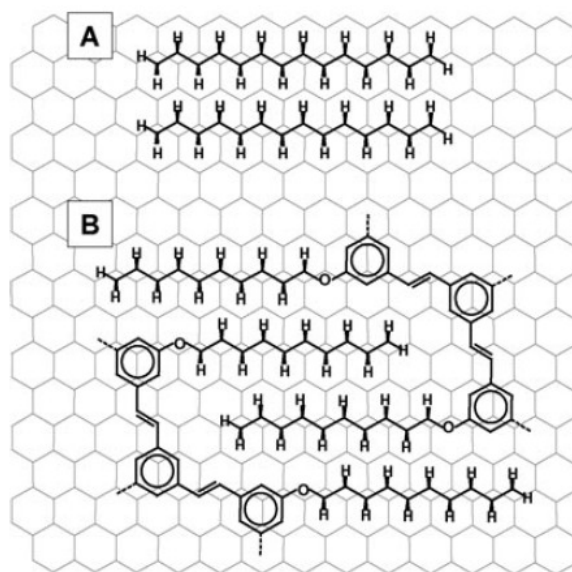
**Figure 23 : Image STM (à droite) du réseau en nid d'abeilles formé par des molécules de déhydrobenzo-[12]annulène (à gauche). On constate la présence de 5 molécules au sein de chaque cavité conformément au modèle superposé à l'image. Adapté d'après<sup>76</sup>.**

Enfin, toujours avec les molécules à cœur déhydrobenzo- [12]annulène, des pores géants ( plus de 7 nm de diamètre) ont été obtenus. Ces pores ont été utilisés comme gabarits pour accueillir des molécules géantes en forme de roue à rayons, qui ont permis d'observer la dynamique de rotation et d'adsorption/désorption de ces molécules invitées<sup>77</sup>.

Un autre type de système hôte-invité, capable de piéger des molécules de coronène, a été développé avec une matrice formée de molécules d'oligo(phénylène-éthylène) fonctionnalisées<sup>78</sup>. Ces molécules portent des chaînes aliphatiques qui s'interdigitent sur le graphite. Pour ce système, les proportions entre molécules hôtes et invitées, permettent de contrôler la distribution des molécules invitées dans la matrice hôte.

### (b) Cas particulier : le « clip »

Tirant profit du phénomène de positionnement en épitaxie des chaînes aliphatiques selon le modèle de Groszek<sup>29</sup>, une unité fonctionnelle dénommée « clip » a été développée<sup>45,79,80</sup>. Le clip (Figure 24) est constitué de deux chaînes aliphatiques reliées par une partie conjuguée. Elle permet l'auto-assemblage de deux molécules portant cette entité.



**Figure 24 : Schéma illustrant le principe du clip d'après<sup>45</sup>. A) Chaînes aliphatiques linéaires adsorbées sur le graphite selon le modèle de Groszek ; B) Clip formé par l'assemblage de deux structures comportant deux chaînes aliphatiques reliées par une partie conjuguée de manière à préserver un positionnement des chaînes conforme au modèle de Groszek. Cette représentation qui tient compte de la position des chaînes selon le modèle de Groszek ne schématise la partie conjuguée qu'à titre indicatif. En effet, la représentation de cette structure chimique n'a pas été optimisée.**

Le concept de clip tire parfaitement profit de l'interdigitation des chaînes aliphatiques et sa structure rigide permet le respect des distances favorables à leur épitaxie sur le graphite, conformément au modèle de Groszek.

Cette unité fonctionnelle a pu être utilisée pour la réalisation d'auto-assemblages de diverses molécules<sup>81,82</sup>. Elle a permis entre autres de développer une structure nanoporeuse aux propriétés hôte-invité détaillées dans le paragraphe III.C.2 ci-dessous, en page 38.

### **c) Auto-assemblages 2D nanoporeux : conclusion**

Les deux principales approches présentées précédemment aboutissent à la formation de surfaces nanoporeuses. Cependant, la synthèse des macrocycles se révélant souvent longue et complexe, on comprend l'intérêt porté aux plus petites molécules que l'on peut synthétiser et modifier plus facilement. Cette deuxième approche se révèle très exigeante quant à la conception des molécules, si l'on veut obtenir un réseau nanoporeux. Ajoutons que lors de l'auto-assemblage, bien des facteurs jouent un rôle primordial qui n'est pas toujours bien compris. L'aspect prédictif (et surtout le contrôle de ce genre d'assemblages) pourrait donc être amélioré si l'on en avait une meilleure compréhension. En outre, l'utilisation de ces réseaux nanoporeux comme matrice pour des systèmes hôte-invité complexifie l'étude puisque l'introduction de molécules invitées dans le milieu va perturber les équilibres mis en jeu.

## C. Cas particulier des auto-assemblages à base de molécules de type tristilbène (TSB)

### 1. Molécules stilbénoides

Les molécules de tristilbène (Figure 25) doivent leur nom aux trois motifs stilbène qui constituent leur cœur conjugué. Celui-ci porte de chaînes aliphatiques périphériques en positions meta et/ou para. Il a été mis en évidence que ces molécules s'auto-assemblent sur le graphite HOPG.

Les travaux de Cong-Ju Li et al.<sup>83</sup> ont montré que la monocouche formée par un tristilbène ayant neuf chaînes portant 12 atomes de carbone présente une transition entre une phase hexagonale à 16°C (Figure 26 a)) et une phase oblique de densité plus élevée après un chauffage à 65°C (Figure 26 b)). On voit ainsi apparaître ici un premier paramètre influençant les propriétés d'auto-organisation : la température.

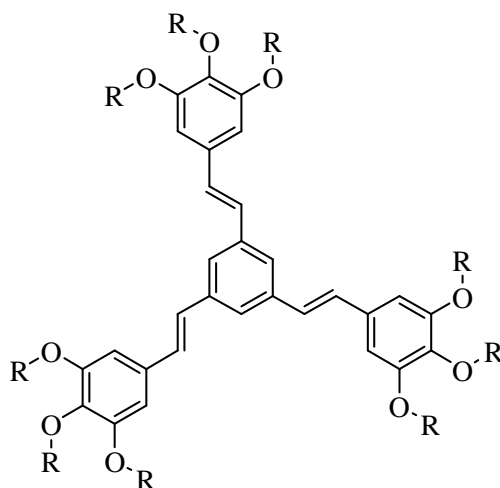


Figure 25 : Représentations des molécules stilbénoides étudiées.  $R = C_{12}H_{25}$ ,  $C_{14}H_{29}$  ou  $C_{16}H_{33}$ .

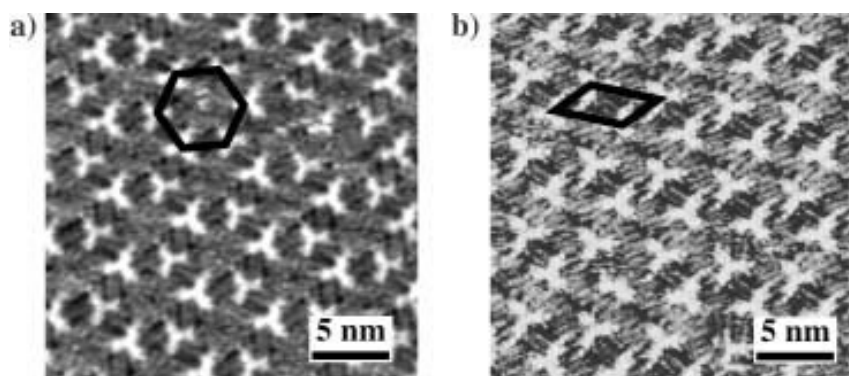


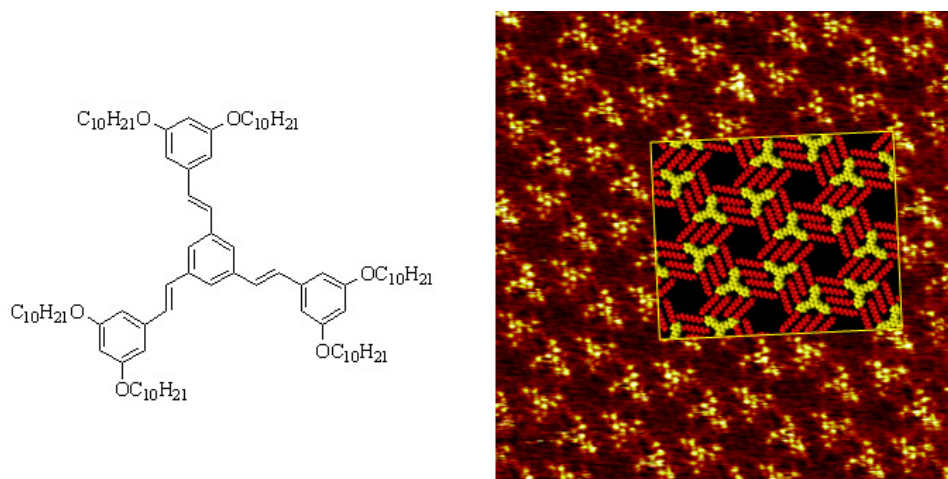
Figure 26 : Images STM d'une monocouche auto-assemblée de molécules tristilbène ( $R = C_{12}H_{25}$ ) sur HOPG,  $V_{\text{ech}}=0,691\text{V}$ ,  $I_t=0,932\text{nA}$ ,  $24 \times 24 \text{ nm}^2$ , a) à 16°C; b) après chauffage à 65°C.

La manière dont s'auto-assemble cette famille de molécules portant des chaînes de longueur variable sur le graphite a été plus précisément étudiée et comparée au comportement de la famille de molécules à cœur tri-phénylène. La structure linéaire prévaut dans le cas des chaînes les plus longues (14, 16, 18), alors que l'on a une structure hexagonale pour les chaînes plus courtes (12).<sup>84</sup>

## 2. Molécules de tristilbène portant des chaînes aliphatique en position meta : les TSB3,5

Les travaux réalisés dans le cadre de la thèse de G. Schull<sup>80</sup> ont permis de mettre en évidence qu'une molécule tristilbène portant seulement 6 chaînes alkoxy en position meta sur les benzènes périphériques, pouvait former, à l'interface graphite HOPG/phényloctane, un réseau nanoporeux en nid d'abeilles<sup>85</sup>.

Remarque : Dans la suite du manuscrit, comme il est d'usage dans la littérature, les chaînes alkoxy sont dénommées chaînes aliphatiques ou alkyles puisque l'on s'intéresse surtout à la partie alkylée de ces chaînes.



**Figure 27 :** Image STM (à droite) de la monocouche auto-assemblée formée par les molécules de TSB3,5 C10 (à gauche) sur HOPG à  $V_{\text{ech}} = -1.0\text{V}$ ,  $I_t = 4.6\text{nA}$ ,  $20 \times 20 \text{ nm}^2$ , adapté d'après<sup>80</sup>. Le modèle de la structure en nid d'abeilles est superposé à l'image STM. En clair apparaissent les cœurs conjugués des molécules.

Comme cela est couramment observé par microscopie à effet tunnel (STM), les parties conjuguées des molécules apparaissent plus brillantes que les chaînes aliphatiques sur les images (Figure 27), les cœurs conjugués ayant ici une forme de triangle. La structure du réseau est fondée sur l'interdigitation des chaînes aliphatiques et leur positionnement en épitaxie sur le substrat de graphite HOPG. Elle utilise le concept de clip évoqué au paragraphe III.B.b)(2)(b) ci-dessus, en page 35.

### **3. Structure en nid d'abeilles : un système hôte-invité**

Les pores du réseau en nid d'abeilles formé par les molécules de TSB3,5 C10 ont un diamètre d'environ 1,5 nm. Il a été montré que différentes molécules de type hydrocarbures polyaromatiques (PAH) peuvent s'insérer dans ces cavités en fonction de leur forme et de leur taille. Il a aussi été mis en évidence que certaines des molécules invitées diffusent dans la matrice, alors que d'autres restent bloquées. Le comportement dynamique en température des molécules invitées a été étudié<sup>85,86</sup>.

Ce système fait l'objet d'un brevet<sup>87</sup> pour ses propriétés de tamis moléculaire. Le présent travail de thèse vise à étendre la compréhension des phénomènes régissant la formation de cette structure, afin de mieux contrôler sa formation et de moduler ses propriétés.

## Objet de la thèse

Le système résultant de l'auto-assemblage de molécules de TSB3,5 (décrit au paragraphe III.C.2 ci-dessus) est au cœur du présent travail de thèse. Il a été précédemment démontré<sup>80</sup> que cet auto-assemblage nanoporeux, construit à partir du concept de « clip moléculaire », possède des propriétés de tamis moléculaire d'une part, et permet, d'autre part, dans une approche de type système hôte-invité, de mettre en évidence des phénomènes dynamiques de sauts de molécules invitées au sein de la matrice poreuse.

L'objectif du présent travail est de progresser dans la compréhension des phénomènes régissant ce type d'auto-assemblage, afin de mieux en contrôler la formation. Le but est d'étendre les propriétés de la matrice en nid d'abeilles pour des applications de tamis moléculaire.

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés, d'une part, aux conditions d'obtention du réseau nanoporeux et avons, d'autre part, élaboré différentes stratégies pour agir sur la taille, la géométrie ou l'affinité chimique des cavités. La suite de ce manuscrit sera donc consacrée aux résultats obtenus lors de l'étude visant à contrôler et à étendre les propriétés de la monocouche auto-assemblée.

Tout d'abord, il est important de contrôler les paramètres gouvernant la formation du réseau nanoporeux en forme de nid d'abeilles. En effet, suivant la concentration de la solution déposée et/ou la température du substrat lors du dépôt l'architecture de la monocouche auto-assemblée diffère : plusieurs types de réseaux, nanoporeux ou denses peuvent être obtenus. La pertinence d'un modèle thermodynamique issu de la littérature sera étudiée dans ce cas.

Dans un second temps, différentes voies ont été explorées afin de moduler les propriétés de tamis moléculaire. Elles consistent à agir soit sur la taille des pores, soit sur leur géométrie, soit sur leur affinité chimique.

Pour faire varier la taille des pores, trois approches ont été envisagées. L'une consiste à modifier la longueur des chaînes périphériques des molécules déposées. Dans le cadre de cette étude, un modèle précis à l'échelle atomique est proposé pour les réseaux en nid d'abeilles obtenus. La seconde approche s'applique à étendre la structure aromatique des molécules déposées, portant chacune trois entités fonctionnelles « clip », afin de former un réseau en nid d'abeilles ayant des cavités plus vastes que celles des réseaux formés par les TSB3,5. La dernière approche vise à réaliser une structure nanoporeuse en co-déposant différents types de molécules ayant un cœur conjugué fonctionnalisé par plusieurs entités « clip ».



Pour faire varier la géométrie des cavités de la structure en nid d'abeilles<sup>80</sup>, la stratégie a consisté à faire varier la parité des longueurs des chaînes périphériques. Cette approche a parallèlement permis de former un autre réseau nanoporeux qui a pu être décrit avec précision.

Enfin, pour faire évoluer les propriétés du système de tamis moléculaire à des molécules invitées de nature chimique différente de celle des hydrocarbures polyaromatiques, notamment des molécules d'intérêt biologique, il a été envisagé de modifier l'affinité chimique des cavités. Une étude prospective a été réalisée en greffant à l'extrémité des chaînes périphériques des groupements polaires.

## CHAPITRE 2 : CONTROLE DE LA FORMATION DE LA STRUCTURE EN NID D'ABEILLES

### Introduction

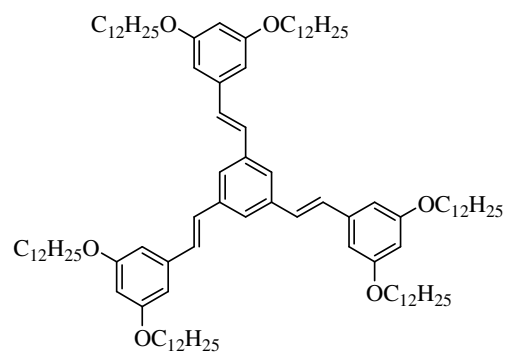
De nombreux facteurs influencent l'arrangement des molécules au sein des monocouches formées par approche ascendante (stratégie « bottom-up ») à l'interface liquide-solide.

Les réseaux obtenus sont régis par les interactions entre les trois entités suivantes : molécules, solvant et substrat, ainsi que les interactions entre molécules qui ont également un rôle crucial. L'équilibre entre ces différentes interactions doit être pris en compte lors de la conception des molécules afin d'obtenir l'arrangement souhaité.

Néanmoins, d'autres facteurs influencent les auto-assemblages. C'est le cas de la concentration lors de la formation de monocouches chimisorbées<sup>88</sup>, comme celles à base de thiols. Cependant ce n'est que très récemment que des études sur des monocouches physisorbées faisant état de l'influence de ce paramètre ont été publiées. Relatifs à la formation de monocouches composées d'une seule<sup>75,89</sup> ou plusieurs<sup>90,91</sup> sortes de molécules, ces travaux proposent une approche thermodynamique pour expliquer les résultats obtenus. Palma et al.<sup>92</sup> reprennent les éléments apportés par certains de ces travaux pour souligner que, si la thermodynamique gouvernant la formation de monocouches auto-assemblées est loin d'être pleinement comprise, les avancées dans ce domaine semblent cruciales pour une véritable progression dans la conception de systèmes bidimensionnels auto-assemblés.

L'objectif de ce chapitre est de mieux comprendre l'influence de la concentration de la solution étudiée, ainsi que celle de la température du substrat lors du dépôt sur la formation des réseaux nanoporeux à base de molécules de type TSB3,5. Les résultats expérimentaux seront présentés puis confrontés à un modèle issu de la littérature. L'interprétation de ces résultats permettra de mieux appréhender les conditions expérimentales permettant l'obtention du type d'arrangement souhaité.

L'étude sera conduite sur le composé TSB3,5 C12 ayant des chaînes périphériques portant 12 atomes de carbone (Figure 28).



**Figure 28 : Molécule de TSB3,5 C12.**

## I. Contexte

La famille des molécules de TSB3,5 a déjà été étudiée dans le cas de composés portant des chaînes comprenant de 8 à 14 atomes de carbone<sup>80</sup> (Figure 29). Il a été observé que les molécules de TSB3,5 C8 et TSB3,5 C10 forment un réseau nanoporeux de type nid d'abeilles à l'interface HOPG/phényloctane. Dans le cas des molécules de TSB3,5 C12, coexistent sur la surface des domaines de réseau en nid d'abeilles avec des domaines de réseaux linéaires plus denses dénommés « chevrons ». Pour les molécules de TSB3,5 C14, il a été observé exclusivement ce dernier type de réseau. Ces observations ont été réalisées pour des solutions de concentrations de l'ordre de  $10^{-3}$  à  $10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>.

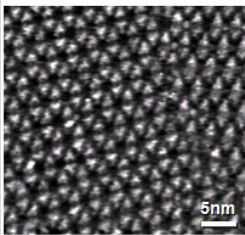
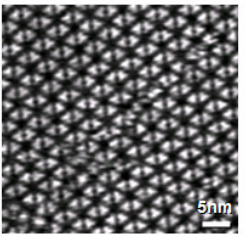
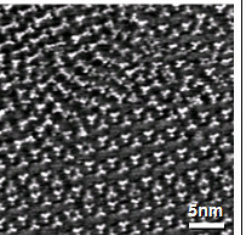
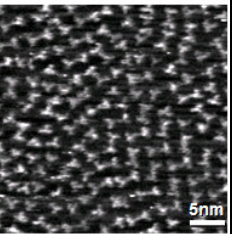
Longueur des chaînes	C8	C10	C12	C14
Images STM				
Organisations	« Nid d'abeilles »	« Nid d'abeilles »	« Nid d'abeilles » + « Chevrons »	« Chevrons »

Figure 29 : Tableau comparatif des structures obtenues expérimentalement pour des molécules de TSB3,5 comportant des chaînes de différentes longueurs (C8 à C14). D'après <sup>80</sup>.

Des observations similaires ont été mentionnées par Shengbin Lei et al.<sup>75</sup> pour une famille de molécules discotiques portant six chaînes alkyles périphériques, dénommées DBA. La molécule portant des chaînes ayant seize atomes de carbone est représentée dans la Figure 30. La famille de molécules de DBA a été étudiée par microscopie à effet tunnel pour des chaînes périphériques de différentes longueurs. Avec les chaînes les plus courtes, un réseau nanoporeux était observé. Les longueurs de chaîne intermédiaires induisaient la coexistence de ce réseau en nid d'abeilles avec un réseau linéaire plus dense qui devenait prédominant pour les molécules portant des chaînes plus longues.

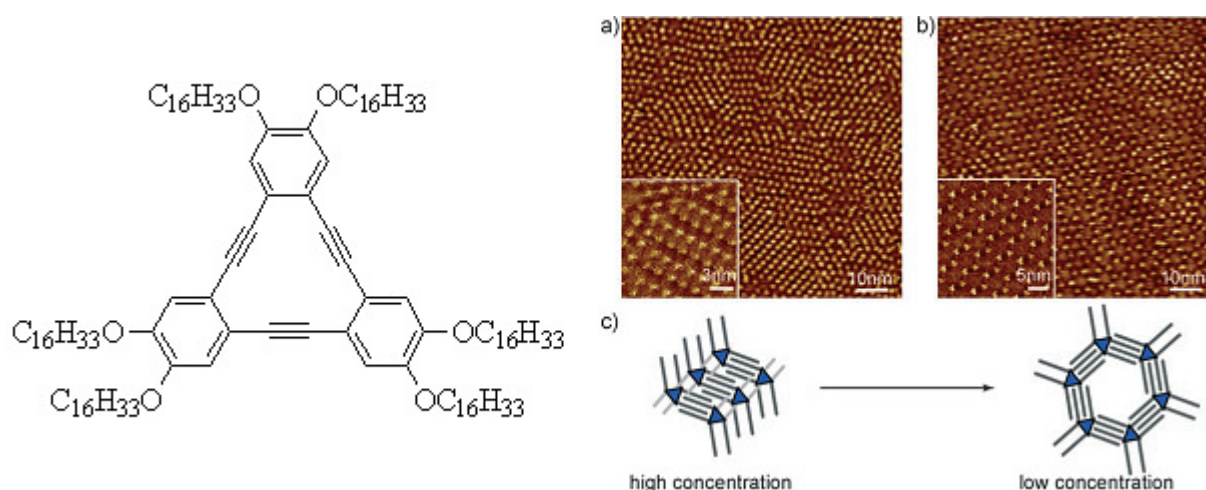


Figure 30 : a) et b) Images STM obtenues à l'interface 1,2,4-trichlorobenzène/graphite HOPG pour le dépôt de solutions de molécules de DBA comportant des chaînes périphériques ayant 16 atomes de carbone (à gauche) de concentrations différentes (a) :  $1,1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  et b) :  $5,7 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ ), c) Schéma illustrant les deux types de structure et la transition du réseau linéaire au réseau en nid d'abeilles en fonction de la concentration des solutions (Adapté d'après Shengbin Lei et al.<sup>75</sup>).

Dans certains cas, Shengbin Lei et al. relatent le fait que la concentration a permis de moduler la proportion des deux réseaux. Ainsi, pour de faibles concentrations, le réseau nanoporeux était favorisé alors que le réseau linéaire prédominait pour des concentrations plus élevées (Figure 30). Cet effet induit par la concentration est interprété sur la base d'un modèle thermodynamique<sup>75</sup> (que l'on discutera ultérieurement au paragraphe IV, page 50). Nous verrons alors que les observations réalisées avec les molécules de TSB3,5 C12 diffèrent des observations de Shengbin Lei et al. pour les molécules de DBA. Ceci est lié à des effets cinétiques. En travaillant avec la température, il est possible de lever le blocage cinétique et accéder à l'état thermodynamique stable, d'où une compréhension différente des phénomènes.

Nous nous sommes intéressés au cas des molécules TSB3,5 C12 puisque pour cette molécule, réseaux nanoporeux et linéaire sont à la fois présents sur la surface. Il convenait alors d'étudier, non seulement l'effet de la concentration, mais également celui de la température et du temps sur la formation des réseaux.

Les questions relatives à ces observations sont :

- Peut-on favoriser l'un ou l'autre des réseaux ?
- Quels sont les paramètres gouvernant l'obtention de l'auto-assemblage ?

## II. Méthode

La concentration des solutions étudiées est déterminée grâce à la technique de spectroscopie UV-Visible. La concentration de solutions mères est obtenue en appliquant la loi de Beer-Lambert. Ces solutions sont ensuite diluées en fonction des besoins.

## III. Résultats

### A. Effet de la concentration

A température ambiante, des solutions de concentrations différentes ont été déposées sur HOPG et observées par microscopie à effet tunnel (STM).

Aux faibles concentrations, on observe uniquement des domaines de réseau en nid d'abeilles. Pour les concentrations intermédiaires ce réseau nanoporeux coexiste avec des réseaux linéaires. Ces derniers recouvrent la surface pour les concentrations les plus élevées (Figure 31).

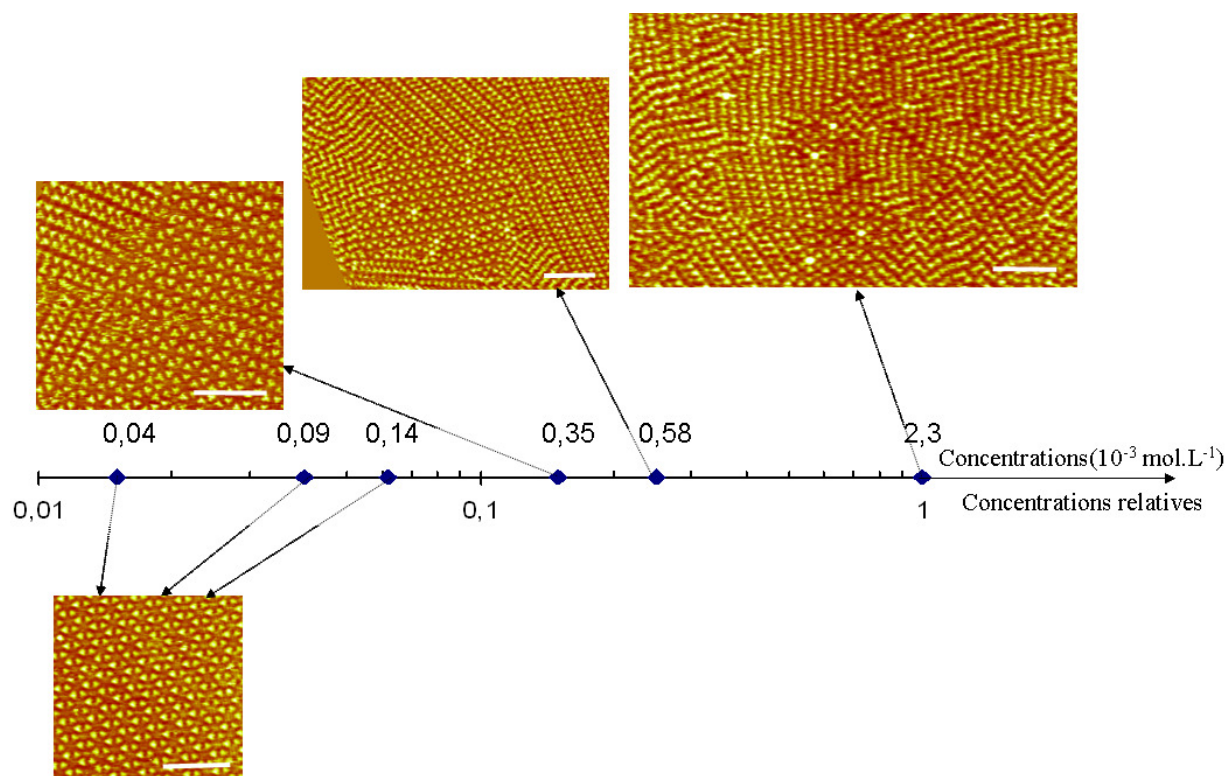


Figure 31 : Réseaux observés pour des dépôts, sur HOPG, à température ambiante, de solutions de différentes concentrations de TSB3,5 C12 dans le phényloctane. Les conditions d'image sont  $V_{\text{ech}} = -888$  mV,  $I_c = 20$  pA, l'échelle de chaque image est donnée par les barres blanches de 17 nm.

On constate sur les images qu'il existe différents types de réseau linéaire, parfois un peu déformés. Le principal dénommé réseau linéaire  $\alpha$  est visible sur l'image de la Figure 32.

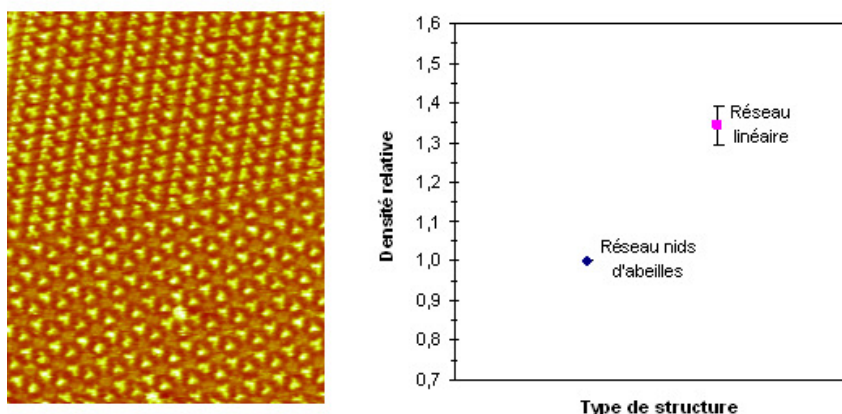


Figure 32 : A gauche : Image STM ( $47 \times 38 \text{ nm}^2$ ) montrant le réseau en nid d'abeilles (partie inférieure de l'image) et le réseau linéaire  $\alpha$  (partie supérieure de l'image) obtenus pour des molécules de TSB3,5 C12. A droite : Graphique comparant les densités relatives en molécules de TSB3,5 C12 des deux principaux réseaux observés : le réseau en nid d'abeilles et le réseau linéaire  $\alpha$ . La densité du réseau en nid d'abeilles est prise comme référence égale à 1.

L'évaluation de la densité des deux principaux réseaux observés, à partir de la mesure de leurs mailles sur les images obtenues par microscopie à effet tunnel, confirme que l'arrangement nanoporeux est moins dense que le réseau linéaire  $\alpha$  (Figure 32). Les paramètres de la maille du réseau en nid d'abeilles sont connus de manière théorique ( $a = b = 4,18 \text{ nm}$  et  $\gamma = 60^\circ$ ), ceux du réseau linéaire ont été mesurés ( $a = 2,5 \text{ nm}$ ,  $b = 6,0 \text{ nm}$  et  $\gamma = 70^\circ$ ). Les mailles sont représentées sur la Figure 33.

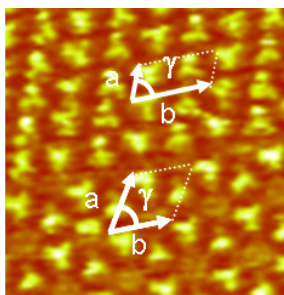


Figure 33 : Représentation des mailles des réseaux en nid d'abeilles (partie inférieure de l'image) et linéaire  $\alpha$  (partie supérieure de l'image) obtenus pour des molécules de TSB3,5 C12.

## ***B. Effet de la température et du temps***

Pour évaluer l'effet de la température sur notre système, nous avons utilisé un montage permettant le contrôle de la température du substrat grâce à un dispositif à effet Peltier (décrit en annexe).

Lors d'une première expérience, des solutions de concentrations différentes ont été déposées sur un substrat à  $12^\circ\text{C}$  dont la température a ensuite été élevée à  $57^\circ\text{C}$ . Après plusieurs heures à cette température, nous avons comparé la structure des auto-assemblages obtenus pour chaque concentration.



Notons que la monocouche formée à 12°C est désorganisée pour les solutions les plus concentrées et forme un réseau d'autant plus proche du réseau en nid d'abeilles que la solution est diluée.

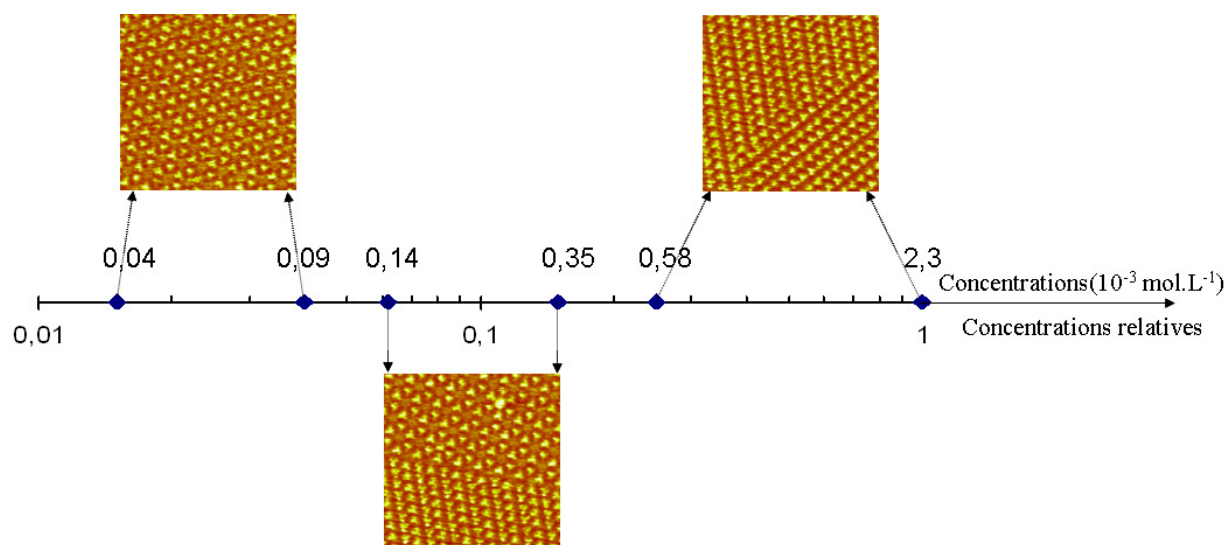


Figure 34 : Images STM (29 x 29 nm<sup>2</sup>) représentatives des observations réalisées lors du dépôt des solutions à 12°C et après plusieurs heures à 57°C. Les conditions d'image sont V<sub>ech</sub> = -888 mV, I<sub>c</sub> = 20 pA.

Si pour les concentrations intermédiaires la surface reste couverte du réseau en nid d'abeilles et du réseau linéaire, les concentrations les plus faibles voient l'évolution du système vers le seul réseau en nid d'abeilles et pour les concentrations les plus élevées le réseau linéaire couvre la surface. **Ainsi, l'état thermodynamiquement stable du système semble dépendre de la concentration de la solution déposée.**

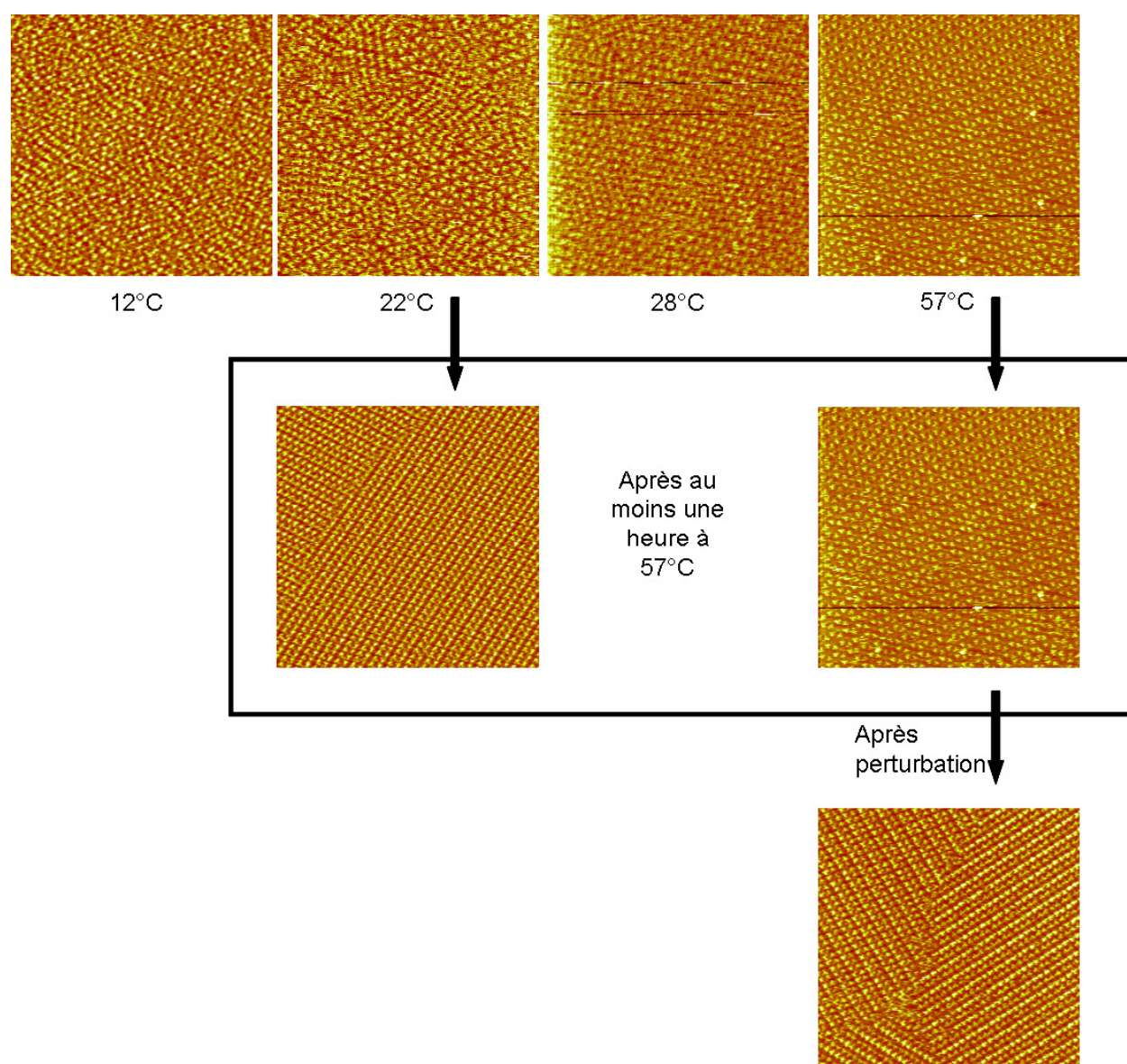
Une autre série d'expériences (Figure 35) a été réalisée pour une solution de concentration fixée. ( $0,58 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , présentée précédemment sur la Figure 34).

Cette même solution a tout d'abord été déposée sur le substrat à différentes températures variant entre 12 et 57 °C. On a alors constaté des morphologies différentes pour les auto-assemblages formés. Plus la température du substrat lors du dépôt est basse, plus le nombre de domaines est élevé et plus leur taille est petite. On retrouve dans ce cas les différents réseaux : réseau en nid d'abeilles et réseaux denses. En revanche, pour les températures les plus élevées, on n'obtient, aux échelles accessibles par microscopie tunnel, qu'un immense mono-domaine de réseau en nid d'abeilles.

Pour évaluer quel réseau est le plus stable thermodynamiquement à la concentration de la solution étudiée, nous avons comparé l'évolution des auto-assemblages obtenus pour un dépôt à 22°C et un dépôt à 57°C. Pour cela, nous avons laissé le système évoluer à la température de 57°C pendant plus d'une heure. Il était alors surprenant de constater que, dans des conditions



supposées favoriser l'évolution du système vers l'équilibre thermodynamique, nous obtenions des morphologies différentes. Le système déposé à basse température, alors constitué d'une mosaïque des différents réseaux, était maintenant constitué de grands domaines de réseau linéaire. Quant au très étendu réseau en nid d'abeilles obtenu pour un dépôt à 57°C, il ne semblait pas avoir évolué, probablement à cause d'un blocage cinétique. Cette dernière hypothèse semble se vérifier, car la simple perturbation du système par des impulsions de tension de 5V, c'est-à-dire bien plus élevée que celle appliquée lors du balayage, provoque la formation d'une zone de réseau linéaire qui gagne rapidement toute la surface.



**Figure 35 : Effet de la température de la surface lors du dépôt pour une concentration donnée. Images STM représentatives (77 x 77 nm<sup>2</sup>). Les conditions d'image sont Vech = -888 mV, Ic = 20 pA.**

## IV. Discussion

### ***A. Contrôle thermodynamique ? Pas toujours !***

Dans le paragraphe précédent, la Figure 35 montre que, pour une même concentration, il est possible de former deux réseaux différents (réseau en nid d'abeilles et réseau linéaire). Selon les conditions de dépôt et alors que le système a été laissé dans des conditions favorables à son évolution vers l'équilibre thermodynamique, deux états finaux différents sont observés. Le fait que l'historique du système influe sur le résultat final indique qu'au moins un des deux états n'est pas l'état thermodynamique stable. L'état du système n'est donc pas sous contrôle thermodynamique.

Le réseau qui n'est pas thermodynamiquement stable mais bloqué cinétiquement (état dit métastable, ici, le réseau en nid d'abeilles) est celui qui, perturbé par une impulsion de tension, évolue spontanément vers la formation du réseau plus dense. On peut également perturber le réseau en délogeant avec la pointe les molécules positionnées sur une petite zone de la surface.

### **1. Une évolution aux frontières de domaine**

Au cours des différentes expériences réalisées avec notre système, nous avons pu observer :

- qu'il n'y avait pas d'évolution des arrangements ne comprenant pas de joints de grain,
- qu'il n'y avait pas non plus formation spontanée, au cœur de domaines existants, de domaine de nature différente,
- qu'une manière de déclencher une évolution était de créer des défauts au cœur d'un domaine étendu.

Ces constatations nous permettent de proposer que l'évolution du système a lieu aux frontières de domaines. Ainsi, pour que le réseau thermodynamiquement stable puisse être observé, il faut se placer dans des conditions de température et de concentration thermodynamiquement favorables, mais également veiller à la présence initiale de joints entre domaines, sans quoi le système restera bloqué dans un état métastable.

### **2. Loi d'action de masse ou transition de phase?**

L'expérience dont les résultats sont présentés dans la Figure 35 n'est pas la seule à appuyer l'argument d'une évolution du système tributaire de la présence de frontières entre domaines. Le fait que les molécules qui participent à l'évolution soient celles présentes aux joints de grains est également étayé par des résultats antérieurs, obtenus dans le cadre de l'étude des réseaux en nid d'abeilles formés par les TSB3,5 C10<sup>82</sup>. En utilisant des molécules marquées (cœur pyridine), il a été mis en évidence qu'il n'y a :

- pas de diffusion de molécules au sein de la matrice 2D,
- pas d'échange de molécules entre surface et solution au sein des domaines.

Ainsi, les molécules formant le cœur du domaine ne peuvent se déplacer vers les bords de domaines où, on l'a vu, se situe l'évolution. Cette évolution ne peut donc dépendre, directement ou indirectement, de l'état de la monocouche à une distance du bord de domaine supérieure à une ou deux mailles de réseau.

Ceci appuie l'idée d'une évolution à long terme du système, à partir des molécules présentes aux joints.

Pourtant, une approche très différente est proposée dans la littérature pour un système similaire<sup>75</sup>. Elle s'appuie sur une analogie avec une loi d'action de masse qui autoriserait n'importe quelle molécule adsorbée à se désorber pour aller enrichir un autre domaine. Ce type d'approche, est-il applicable dans notre cas ? Si l'évolution se fait en bord de domaines, celle-ci est indépendante de la proportion de surface déjà occupée par l'un ou l'autre des réseaux. Le phénomène s'apparente plutôt à une transition de phase.

Pour s'en convaincre, reprenons l'expérience relative à la Figure 34. Des solutions de concentrations différentes ont été déposées sur un substrat à 12°C, pour permettre la formation d'une mosaïque de domaines et donc assurer la présence de nombreux joints de grain, puis la température a ensuite été élevée à 57°C. Cette procédure optimise la cinétique de transition entre domaines, et assure l'obtention, après plusieurs heures, de l'état thermodynamiquement stable (le système est sous contrôle thermodynamique). La morphologie des auto-assemblages ainsi obtenus pour chaque concentration a été comparée. Nous avons observé que l'état thermodynamiquement stable du système dépend de la concentration de la solution déposée. Pour les faibles concentrations, le réseau en nid d'abeilles était observé, pour les concentrations les plus élevées, le réseau le plus dense couvrait la surface. En quoi ces observations invalident-elles l'hypothèse d'un équilibre de type « loi d'action de masse » ?

Reprenons l'équation proposée dans le cadre du travail de Lei et al.<sup>75</sup>. Ceux-ci aboutissent, en faisant l'analogie entre concentrations et fractions d'aire occupée par les réseaux, à l'Équation 1 présentée ci-dessous :

$$\text{Équation 1 : } \frac{Y_h}{Y_l^{(1/h)}} = K[TSB]^{(1-1/h)}$$

où  $Y_l$  et  $Y_h$  correspondent aux fractions d'aires de la monocouche qu'occupent respectivement les réseaux linéaire et nanoporeux,  $[TSB]$  est la concentration de la solution en molécules de TSB,  $l$  et  $h$  correspondent aux densités des réseaux linéaire et nanoporeux.

Dans notre cas, on a  $\frac{l}{h} = 1,3$  (voir Figure 32)

Prenons deux cas parmi ceux présentés dans la Figure 34, l'un où l'on obtient le réseau en nid d'abeilles, et l'autre où le réseau linéaire est à l'équilibre thermodynamique.

Soit le cas A pour une valeur de concentration  $0,09 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  et le cas B pour une valeur de concentration  $0,58 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . Dans le cas A, on observe que la surface est couverte à au moins 99% de réseau en nid d'abeilles ; dans le cas B, la surface est couverte à au moins 99% par le réseau linéaire.

Pour les cas A et B, le rapport des ratios de fractions surfaciques conduit à :

$$\frac{\left( \frac{Y_h}{Y_l^{(l/h)}} \right)_A}{\left( \frac{Y_h}{Y_l^{(l/h)}} \right)_B} > 3 \times 10^4$$

Ce même ratio obtenu à partir de l'Équation 1 donne :

$$\frac{\left( \frac{Y_h}{Y_l^{(l/h)}} \right)_A}{\left( \frac{Y_h}{Y_l^{(l/h)}} \right)_B} = \frac{[TSB]_A^{(1-l/h)}}{[TSB]_B^{(1-l/h)}} = 0,16$$

Ce désaccord entre expérience et théorie montre que l'Équation 1 ne s'applique pas dans notre cas, tout comme la loi comportant une constante d'équilibre qui lui correspond. Ce n'est donc pas l'adaptation d'une loi d'action masse, telle que proposée pour le système décrit dans la littérature, qui s'applique dans notre cas.

Revenons aux images obtenues pour certaines concentrations intermédiaires, où l'on voit cohabiter, à l'équilibre thermodynamique, réseau en nid d'abeilles et réseau linéaire. Comment interpréter cela ? Il n'est pas nécessaire de remettre en cause l'hypothèse d'un phénomène de transition de phase pour notre système. En effet, cette zone de concentration peut correspondre à une zone de transition où l'énergie libre des deux réseaux est proche. L'évolution du système est alors peu marquée.

De plus, ces travaux ont été repris pour des molécules de TSB3,5 C14. Il a été montré que dans ce cas comme dans celui des TSB3,5 C12 le phénomène s'apparentait à une transition de phase. Le graphique suivant (Figure 36) montre pour les molécules de TSB3,5 C12 l'évolution de la fraction de surface recouverte de réseau en nid d'abeilles en fonction de la concentration. Les données expérimentales sont comparées à celles prévues par la loi proposée par Shengbin Lei et al.<sup>75</sup>, à partir de l'Équation 1. En effet, si toute la surface est recouverte de réseau dense et/ou de réseau en nid d'abeilles, on a :  $Y_h + Y_l = 1$ , et on peut écrire :

$$\left(1 - \frac{l}{h}\right) \ln([TSB]) = \ln\left(\frac{Y_h}{(1 - Y_h)^{l/h}}\right) - \ln(K),$$

$$\text{Soit : } [TSB] = \exp\left(\frac{\ln\left(\frac{Y_h}{(1 - Y_h)^{l/h}}\right) - \ln(K)}{\left(1 - \frac{l}{h}\right)}\right).$$

On utilise cette expression pour tracer la courbe (b), en fixant la constante K telle que la courbe B passe par le milieu de la zone de transition.

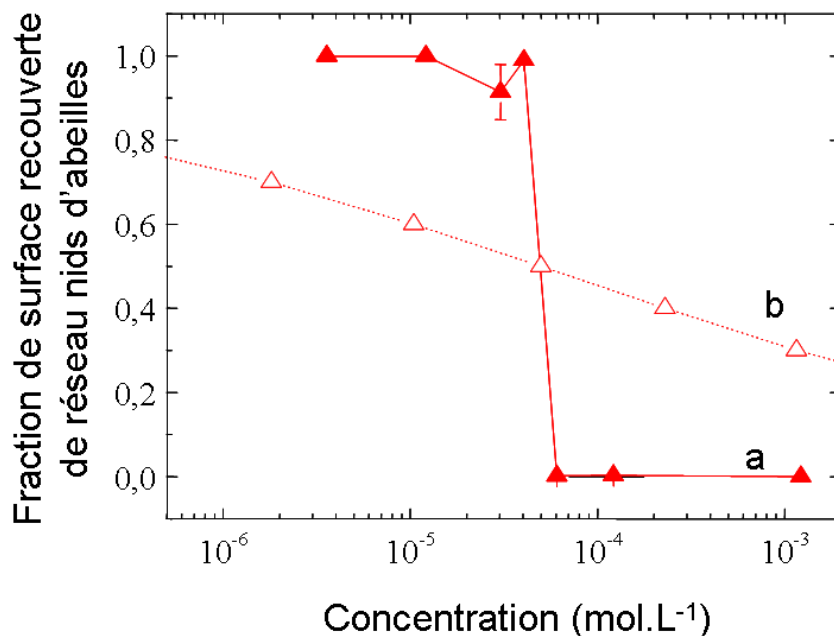


Figure 36 : Evolution de la fraction de surface recouverte de réseau en nid d'abeilles en fonction de la concentration de la solution en molécules de TSB3,5 C12. La courbe (a) correspond aux données expérimentales et la courbe (b) à la loi proposée par Shengbin Lei et al.<sup>75</sup>. Données complétées par Amandine Bellec.

## ***B. Comment former un domaine métastable ? (contrôle cinétique)***

Nous avons vu qu'il était possible, dans certains cas pour notre système, de former un réseau métastable nanoporeux.

De manière pratique, pour bloquer la cinétique, il convient de former des domaines de taille de l'ordre de grandeur des terrasses de graphite pour éviter d'avoir des bords de domaine. Il faut également former la structure nanoporeuse. Pour cela, il faut revenir sur les étapes clés de germination et de croissance mises en jeu lors de l'auto-organisation.

### **Phénomènes de germination et croissance**

#### Différentes étapes :

L'obtention d'une monocouche auto-assemblée résulte d'une succession d'étapes :

- Adsorption
- Diffusion
- Nucléation
- Croissance

Ces processus sont influencés par les paramètres :

- température du substrat lors du dépôt et
- concentration de la solution en molécules.

Ils ont lieu sur la surface à l'échelle moléculaire à partir du moment où les molécules sont déposées sur le substrat. En effet, lorsqu'une molécule atteint la surface, elle n'y reste pas simplement « collée ». Une fois adsorbées, les molécules vont diffuser grâce à leur énergie thermique. Elles vont se rencontrer, s'assembler et leur mobilité va diminuer. Il en résulte la formation de germes : on parle de nucléation. D'autres molécules vont pouvoir s'adjoindre aux germes : on parle alors de croissance.

#### Influence du ratio D/F

L'arrangement final est dépendant du ratio entre deux grandeurs notées F et D.

- Le flux d'adsorption, F, caractérise la rapidité avec laquelle les molécules sont précipitées sur la surface. A l'interface liquide-solide, le flux d'adsorption peut être assimilé à la concentration de la solution.
- Le coefficient de diffusion de surface, D, correspond à la surface moyenne sur laquelle se déplace une molécule par unité de temps. Puisque l'origine de la diffusion est l'agitation thermique, ce phénomène est thermiquement activé et D obéit à une loi d'Arrhenius.

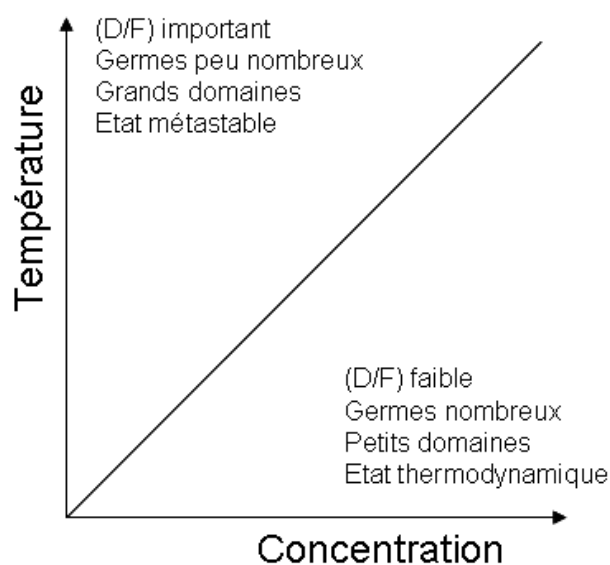
Revenons au rapport  $D/F$ . D'après la théorie de nucléation-croissance<sup>93,94</sup>, la distance moyenne entre deux germes stables est fonction d'une puissance du ratio  $D/F$ . Ce ratio rend compte de la distance moyenne qu'une molécule a à parcourir pour en rencontrer une autre. Il peut alors y avoir formation d'un germe ou croissance d'un îlot déjà formé.  $D/F$  est ainsi un des paramètres clés qui permet d'appréhender la structure de l'auto-assemblage.

Envisageons les différentes possibilités :

Si  $D/F$  est grand, il y aura une distance entre germes importante, donc peu de germes et des grands domaines.

A l'inverse, si  $D/F$  est petit, la distance entre germes sera petite. Il y aura beaucoup de germes et de petits domaines.

Puisque  $F$  est assimilable à la concentration de la solution et  $D$  est activé thermiquement, il est possible de relier  $D/F$  à nos conditions d'expériences, selon les tendances représentées dans la Figure 37. On retrouve ces tendances lors de nos observations par microscopie à effet tunnel (II ci-dessus, en page 46).



**Figure 37 : Influence des paramètres température et concentration sur la morphologie de l'auto-assemblage.**

Notons que lors de nos observations, les auto-assemblages recouvrent déjà toute la surface observée. Cela signifie que les différentes étapes de germination et de croissance ont déjà eu lieu.

## Perspectives

D'un point de vue pratique, ces travaux ont permis de montrer qu'il était possible d'obtenir de grands domaines du réseau nanoporeux de molécules de TSB3,5 C12 en déposant une solution suffisamment diluée sur un substrat porté à une température supérieure à la température ambiante (autour de 60°C suivant les cas). La présence du seul réseau nanoporeux pour des molécules ayant des chaînes portant 12 atomes de carbone n'avait pas encore été observée. C'est en jouant sur la concentration de la solution et sur la température du substrat lors du dépôt que nous avons pu obtenir ce résultat. Bien que nous n'ayons travaillé ici que sur un système, cet exemple peut être utilisé pour essayer de comprendre les observations réalisées pour d'autres systèmes. Nous le verrons ultérieurement, les constatations effectuées ici peuvent aider à mieux contrôler les arrangements obtenus pour d'autres molécules.





## CHAPITRE 3 : VARIATION DE LA TAILLE DES CAVITES

### Introduction

Les systèmes hôtes-invités, décrits dans le chapitre 1, font actuellement l'objet de nombreuses études. L'un des buts recherchés est de moduler la taille des cavités de la matrice hôte. A l'heure actuelle, les plus vastes cavités observées ont un diamètre d'environ 7 nm<sup>77,95</sup>.

Dans ce chapitre, sont présentées successivement trois approches fondées sur le concept de clip tel qu'il a été décrit par Bléger et al.<sup>45</sup> (chaînes aliphatiques périphériques interdigitées et positionnées en épitaxie sur le graphite HOPG, voir le chapitre 1).

Une première stratégie pour faire varier la taille des cavités du réseau en nid d'abeilles faisant l'objet de ce travail a été d'accroître la longueur des chaînes aliphatiques périphériques des molécules. Cette approche, déjà utilisée pour des systèmes proches<sup>76</sup>, permet de construire des réseaux similaires ayant une distance entre les cœurs des molécules accrue, et par conséquent d'obtenir des cavités d'un diamètre plus important<sup>80</sup>. Cependant, puisque la formation de structures nanoporeuses 2D thermodynamiquement stables n'est possible que dans les cas où l'énergie d'interaction entre molécules est suffisamment forte pour compenser le coût énergétique dû à la présence de pores de surface vide, cette stratégie est limitée. Lors du travail de thèse de Guillaume Schull<sup>80</sup>, il a été observé que le système forme un réseau plus dense, ne comportant plus de cavités, lorsque l'énergie liée au « clip » n'est plus suffisante. Même si l'influence des paramètres comme la concentration et la température du substrat lors du dépôt a permis de favoriser la formation d'un réseau en nid d'abeilles non accessible dans des conditions standards, il a été constaté que le système nanoporeux obtenu était métastable (voir le chapitre 2).

Nous avons alors envisagé une seconde approche permettant de conserver le concept de clip<sup>45</sup>, particulièrement puissant pour construire et stabiliser des structures 2D<sup>27,81,84,96</sup>. Pour notre système, plutôt que de modifier la longueur des chaînes aliphatiques, il a été décidé d'étendre les cœurs conjugués. Il fallait alors veiller à conserver les distances intramoléculaires entre chaînes périphériques propices à l'interdigitation, et donc adapter la position d'ancrage des chaînes aliphatiques pour obtenir, au moins théoriquement, un système capable de « se clipper »<sup>97</sup>. Notons qu'un concept un peu similaire de modification des cœurs des briques moléculaires utilisées, en ayant en particulier recours à des « espaceurs », a déjà fait ses preuves sous vide<sup>98</sup>, ainsi qu'à l'interface liquide-solide<sup>99,100</sup>.

Enfin, seront présentés les résultats obtenus lors de la mise en œuvre d'une autre stratégie relative à l'extension de la taille des cavités. Il s'agit de réaliser un système mêlant dans sa structure plusieurs briques moléculaires différentes reliées par le « clip ».

## **I. Modulation de la taille des cavités de la structure en nid d'abeilles grâce à la modification de la longueur des chaînes aliphatiques périphériques des molécules de TSB3,5**

La structure en nid d'abeilles formée par les molécules de TSB3,5 C10, présentée dans le chapitre 1, a été étudiée pour ses propriétés comme système « hôte-invité ». En particulier, elle s'est révélée sélective pour la capture de molécules invitées qui diffusent au sein de la matrice<sup>85,86</sup>. Dans ce contexte, être capable de moduler les dimensions des cavités permettrait de mieux contrôler et exploiter les propriétés de la structure nanoporeuse.

Ce paragraphe, reprend et complète une étude réalisée dans le cadre de la thèse de G. Schull<sup>80</sup>. Nous avons analysé, en fonction de la longueur des chaînes aliphatiques portées par les molécules de TSB3,5, la structure des réseaux en nid d'abeilles formés à l'interface liquide/solide sur graphite HOPG.

Nous avons montré que les réseaux obtenus sont toujours positionnés de manière spécifique par rapport au graphite, c'est-à-dire respectent le même modèle précis à l'échelle atomique (détaillé ci-après).

### **A. Méthode**

Les molécules de TSB3,5 C<sub>n</sub> portant  $n = 6, 8, 10, 12$  ou  $14$  atomes de carbone par chaîne aliphatique, dissoutes dans le phényloctane, sont déposées sur une surface de graphite HOPG. Elles ont été synthétisées et purifiées selon la procédure décrite dans la partie expérimentale de ce manuscrit.

Les monocouches auto-assemblées formées par les TSB3,5 C6, TSB3,5 C8 et TSB3,5 C10 sont obtenues en déposant, immédiatement après clivage du substrat, des solutions de concentration de l'ordre de  $10^{-3}$  à  $10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>. Elles sont ensuite imagées par microscopie à effet tunnel (STM).

Un soin particulier doit être apporté lors du dépôt des solutions de TSB3,5 C12 et TSB3,5 C14 qui forment des structures présentant de large cavités, et donc une monocouche de faible densité surfacique de molécules. Pour cela, des solutions de concentration plus faible ont été utilisées (de l'ordre de  $10^{-5}$  à  $10^{-6}$  mol.L<sup>-1</sup>) pour éviter la formation d'autres réseaux plus denses. De plus, ces solutions ont été déposées sur une surface chauffée à 60°C, avant de refroidir progressivement le substrat pour réaliser les observations par microscopie à effet tunnel (STM) à température ambiante. Il a été constaté que cette méthode favorisait la formation de domaines plus vastes (voir le chapitre 2).

## B. Résultats

Pour la série de molécules TSB3,5 C<sub>n</sub> avec n= 6, 8, 10, 12 et 14, il apparaît que les molécules s'auto-assemblent sur le graphite pour former de larges domaines de type nid d'abeilles dont la maille élémentaire est représentée dans la Figure 38. Elle est définie par les deux vecteurs de translation  $\vec{X}$  et  $\vec{Y}$  ainsi que l'angle par qu'ils forment. Puisque la maille est hexagonale, l'angle entre ces deux vecteurs est de 60° et  $|\vec{X}| = |\vec{Y}| = a$

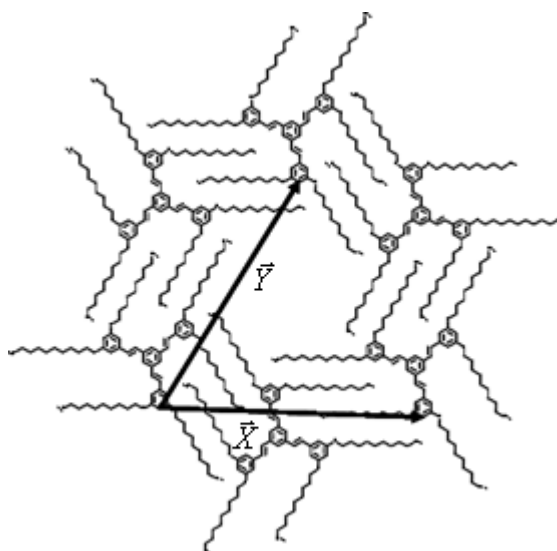


Figure 38 : Représentation de la maille élémentaire du réseau en nid d'abeilles définie par les deux vecteurs  $\vec{X}$  et  $\vec{Y}$  représentés en noir.

La norme du vecteur unitaire  $|\vec{X}| = a$ , mesurée sur les images réalisées, évolue en fonction de l'augmentation de la longueur des chaînes de 3,1 nm (TSB3,5 C<sub>6</sub>) à 4,5 nm (TSB3,5 C<sub>14</sub>).

Pour les dépôts des molécules de TSB3,5 C<sub>n</sub> avec n= 6, 8, 10 et 12, on observe que la monocouche comporte deux types de domaine, images l'un de l'autre dans un miroir. La Figure 39 a) montre une image caractéristique, comportant deux domaines énantiomères, ainsi qu'une représentation schématique correspondante b).

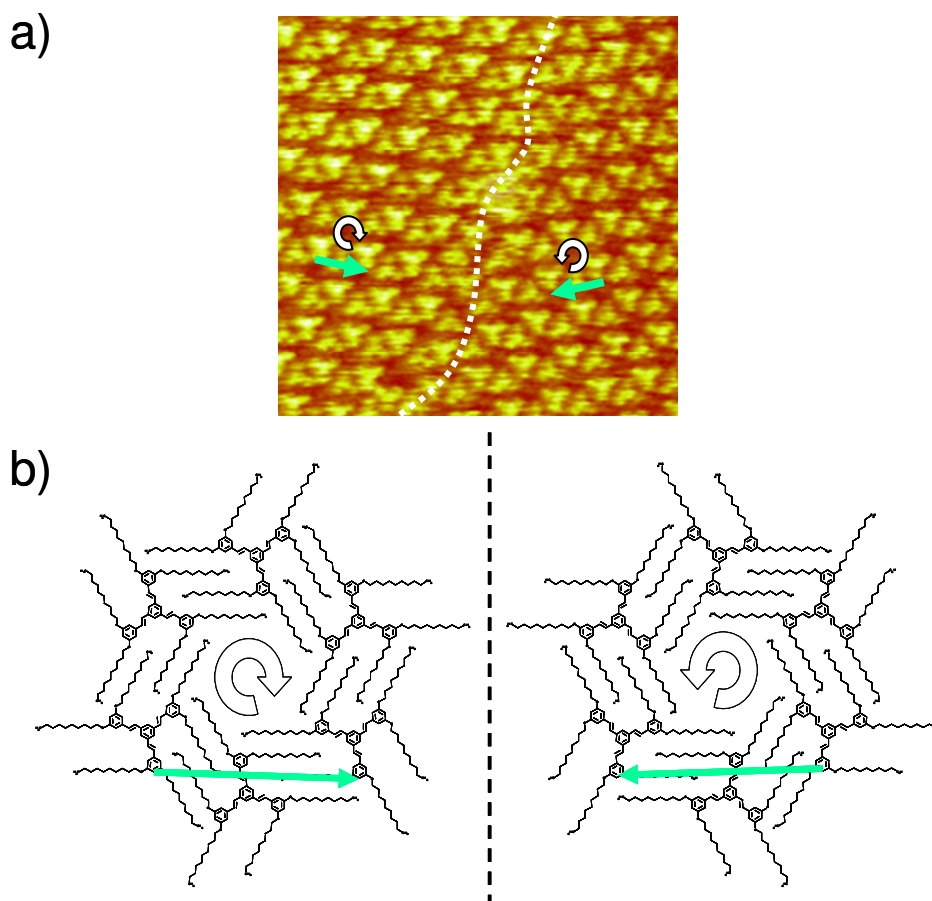


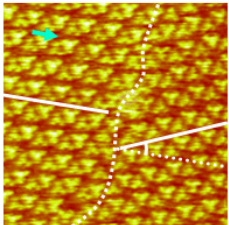
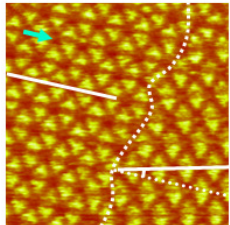
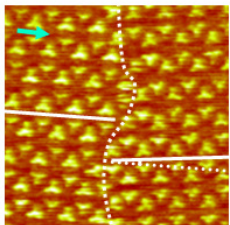
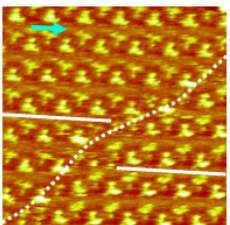
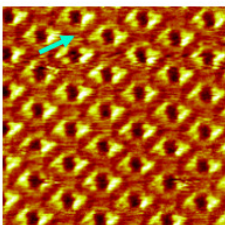
Figure 39 : a) Image STM ( $26 \times 26 \text{ nm}^2$ ) obtenue pour des molécules TSB3,5 C6 à l'interface phényloctane/HOPG. Les deux domaines énantiomères sont séparés par les pointillés blancs. Le vecteur élémentaire de chaque maille est représenté par une flèche verte. b) Représentation des deux structures énantiomères du réseau en nid d'abeilles. Le schéma fait apparaître le vecteur  $\vec{X}$  (flèche verte). L'angle entre les directions qui supportent les vecteurs élémentaires des motifs énantiomères correspond à l'angle  $2\theta$ .

Un angle ( $2\theta$ ) apparaît entre les directions données par les vecteurs  $\vec{X}$  des domaines énantiomères. Il est mis en évidence sur les images STM de la Figure 40.

- Pour les cas des TSB3,5 C6 à TSB3,5 C12, l'angle entre domaines énantiomères varie de manière uniforme de  $23.6^\circ$  à  $0^\circ$ .
- Le cas des molécules de TSB3,5 C12 est spécifique, dans la mesure où les deux types de domaine observés ont la même direction, aux incertitudes expérimentales près ( $0.8^\circ$ ). Une observation approfondie sur l'image STM de la cellule unitaire permet de discerner deux domaines énantiomères distincts, les directions de leurs cellules unitaires étant parallèles entre elles.
- Dans le cas des TSB3,5 C14, la seule façon d'obtenir le réseau en nid d'abeilles est d'utiliser une solution de très faible concentration et de la déposer sur le substrat

chaud. On obtient alors de très vastes mono-domaines occupant les terrasses de graphite. Dans ce cas, il n'est donc pas possible d'observer de domaines énantiomères ni de réaliser la mesure de l'angle  $2\theta$ .

Les paramètres caractéristiques mesurés, dimensions  $a$  du vecteur unitaire de la maille et de l'angle  $2\theta$ , sont reportés dans la Figure 40.

$-\text{C}_6\text{H}_{13}$	$-\text{C}_8\text{H}_{17}$	$-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	$-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	$-\text{C}_{14}\text{H}_{29}$
				
$a = 3,1 \pm 0,2 \text{ nm}$	$a = 3,3 \pm 0,2 \text{ nm}$	$a = 3,9 \pm 0,2 \text{ nm}$	$a = 4,3 \pm 0,2 \text{ nm}$	$a = 4,5 \pm 0,2 \text{ nm}$
$2\theta = 23,6 \pm 0,4^\circ$	$2\theta = 14,1 \pm 0,4^\circ$	$2\theta = 6,8 \pm 0,4^\circ$	$2\theta = \pm 0,8^\circ$	

**Figure 40 :** Caractéristiques des structures en nid d'abeilles en fonction de la longueur des chaînes aliphatiques portant de 6 à 14 atomes de carbone. Ligne 1: Images STM ( $26 \times 26 \text{ nm}^2$ ) montrant les structures en nid d'abeilles obtenues. Quand cela a été possible, des domaines énantiomères ont été imagés simultanément. Les frontières de domaines sont représentées en pointillés. Dans chaque cas, une direction est superposée à l'image et l'angle formé est représenté. Ligne 2: Distance caractéristique  $a$ , correspondant à la norme du vecteur unitaire du motif, mesurée pour chaque structure. Dernière ligne : angle  $2\theta$  mesuré entre domaines énantiomères.

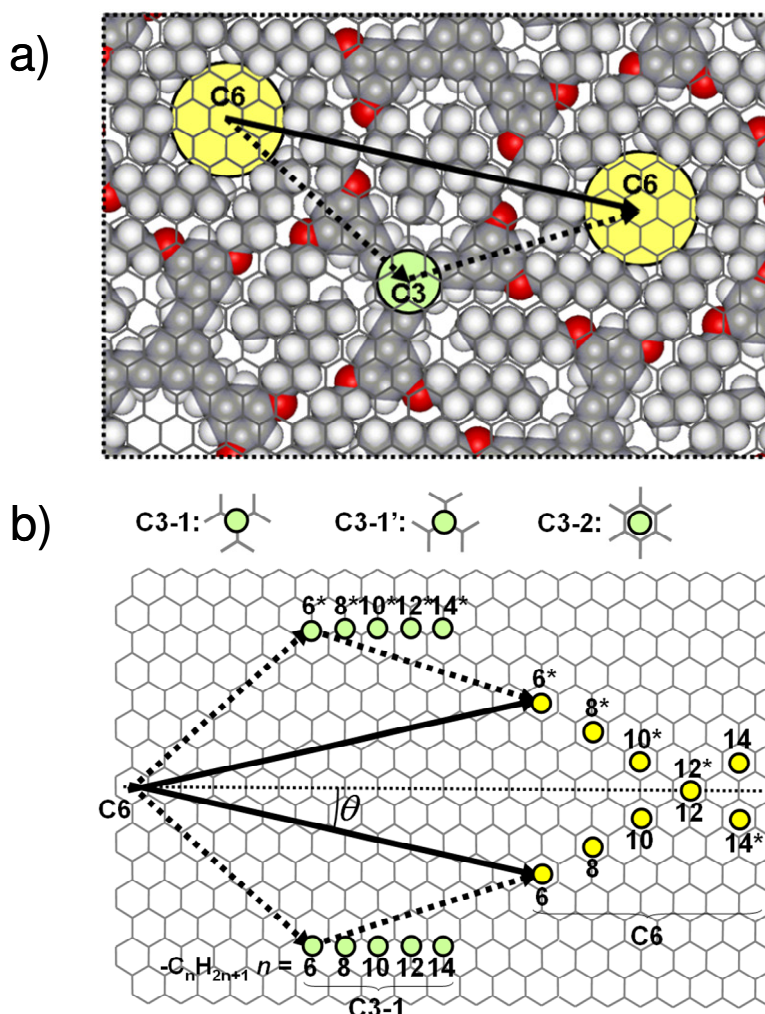
### C. Discussion

D'un point de vue qualitatif, les caractéristiques des monocouches monomoléculaires auto-assemblées peuvent souvent être expliquées exclusivement en termes d'interactions intermoléculaires. Néanmoins, l'existence d'orientations fixes de la structure, observée y compris pour des domaines disjoints, ne peut-être expliquée que par les interactions avec le substrat de graphite.

Pour comprendre quantitativement la structure de l'auto-assemblage, un point crucial est de déterminer si la variation des dimensions de la structure décrite ci-dessus, en fonction de la longueur des chaînes, est régie seulement par la distance intermoléculaire ou également par le positionnement de molécules dans les conditions d'épitaxie par rapport au graphite.

Pour répondre à cette question, supposons qu'il y ait accord de maille avec le substrat. Ceci signifie que toutes les molécules sont adsorbées de la même manière, c'est-à-dire dans la position la plus stable par rapport à la surface de graphite. Cette hypothèse est confortée par la similitude entre les images obtenues par microscopie à effet tunnel (STM) pour chaque type

de molécules, même lorsqu'elles ne sont pas orientées de la manière identique. En effet, il a été prédit<sup>101,102</sup> et observé<sup>103,104</sup> que l'apparence sur les images obtenues par microscopie à effet tunnel des molécules conjuguées de type hydrocarbure polyaromatique, varie considérablement avec les sites d'adsorption. Ceci impose une rotation de symétrie 6 autour du centre de la cavité qui reste inchangée, à la fois au niveau de la monocouche auto-assemblée et au niveau de la dernière couche du substrat. Les cavités sont donc nécessairement centrées sur les alvéoles de graphite comme représenté dans la Figure 41 a) (points notés C6).

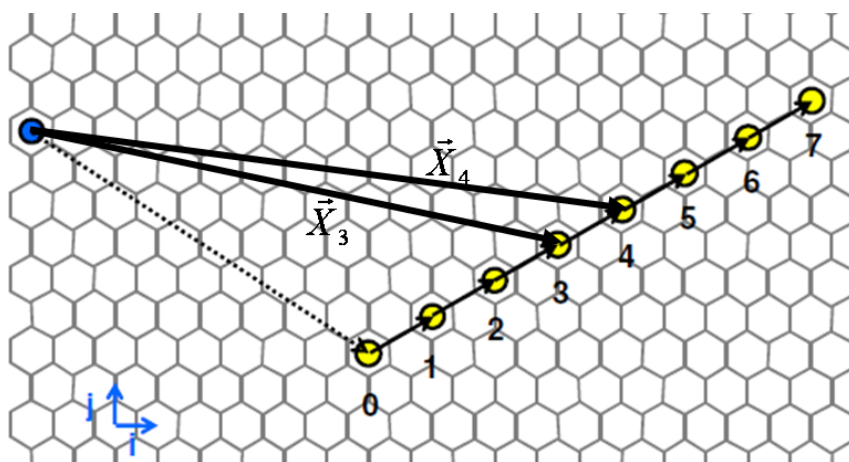


**Figure 41 : Relation d'épitaxie avec le graphite HOPG.** a) Schéma montrant la relation des molécules avec le graphite HOPG. Un vecteur unitaire reliant deux points C6 est représenté (flèches pleines). Deux vecteurs reliant des points C6 et C3 sont également représentés (flèches en pointillés). Par symétrie, ils doivent former un angle de 120° et avoir la même longueur. b) Variations du vecteur unitaire en fonction de la longueur des chaînes, pour les molécules TSB3,5 C6 à TSB3,5 C14, contraintes par la nécessité de préserver la nature des points de symétrie C3 du graphite HOPG. (Ici type C3-1). Le motif énantiomère est également représenté dans la partie supérieure, montrant les variations de l'angle entre les domaines observés simultanément. Sur tous les schémas, les centres des cavités, formant des axes de symétrie 6, sont notés C6. Les centres des molécules sont sur le même principe notés C3.



De même, le centre des molécules est nécessairement aligné sur un axe de symétrie 3 du graphite (points notés C3 sur la Figure 41 a). Il y a trois types de points présentant cette caractéristique, représentés sur la Figure 41 b) (notés C3-1, C3-1' et C3-2). Chaque type correspond à différentes positions d'adsorption et de stabilité de la molécule. Si l'on garde l'hypothèse selon laquelle les molécules s'arrangent systématiquement de manière à adopter la position la plus stable, alors ce point reste de même type lorsque l'on fait varier la longueur des chaînes. Ceci permet de quantifier les périodes du motif adopté pour les structures formées pour différentes longueur de chaînes, comme dans l'exemple présenté sur la Figure 41 b) dans le cas de type C3-1.

Un examen détaillé des quelques possibilités restantes montre que la série de paramètres de maille et d'angles entre domaines énantiomères observés correspond à la série de périodes données dans la Figure 41 b). Cette série de vecteurs unitaires correspond parfaitement au modèle représenté dans la Figure 41 a) et extrapolé pour les autres longueurs de chaînes. Ce modèle permet une interdigitation de type « clip » pour toute la série de molécules, préservant une adsorption des chaînes conforme au modèle de Groszek<sup>29</sup>. La relation entre maille de graphite et structure de la monocouche suit la forme générale démontrée ci-dessous.



**Figure 42 :** Schéma simplifié de la Figure 41 b) faisant apparaître les vecteurs unitaires  $\vec{X}_n$  pour  $n = 3$  et  $4$  c'est-à-dire pour les réseaux formés respectivement des molécules de TSB3,5 C6 et TSB3,5 C8.

Les vecteurs unitaires  $\vec{X}_n$  sont représentés pour  $n = 3$  et  $4$ . Ils sont définis du point d'origine en bleu au point jaune correspondant. Ces vecteurs sont la somme du vecteur  $\vec{u}$  (en pointillés) et  $n$  fois le vecteur  $\vec{v}$  (en trait plein noir). Le repère orthonormal considéré dans ce cas est représenté en bleu, en bas à gauche de la figure. Les vecteurs unitaires de ce repère ont la taille du vecteur unitaire du graphite HOPG et le vecteur  $\vec{i}$  est orienté selon la direction  $\langle 100 \rangle$  du graphite HOPG.

On a :  $\vec{u} = 8\vec{i} - \frac{9}{\sqrt{3}}\vec{j}$  et  $\vec{v} = \frac{3}{2}\vec{i} + \frac{3}{2\sqrt{3}}\vec{j}$

Donc  $\vec{X}_n = \vec{u} + n\vec{v} = \left(\frac{16+3n}{2}\right)\vec{i} + \left(\frac{-18+3n}{2\sqrt{3}}\right)\vec{j}$

Et  $|\vec{X}_n| = \sqrt{\left(\frac{16+3n}{2}\right)^2 + \left(\frac{-18+3n}{2\sqrt{3}}\right)^2}$

Et finalement  $|\vec{X}_n| = \sqrt{91+15n+3n^2}$

L'angle  $\theta$  avec le vecteur  $\vec{i}$  est tel que  $\tan \theta = \pm \frac{\left(\frac{-18+3n}{2\sqrt{3}}\right)}{\left(\frac{16+3n}{2}\right)}$

Et finalement :  $\tan \theta = \sqrt{3}\left(\frac{n-6}{3n+16}\right)$

Le paramètre de maille de la structure<sup>105</sup> est donc :

$$\sqrt{91+15n+3n^2} \times \sqrt{91+15n+3n^2} R\theta \text{ avec } \tan \theta = \sqrt{3}\left(\frac{n-6}{3n+16}\right)$$

où n est le nombre de paire de groupement méthylène portée par les chaînes aliphatiques (allant de n = 3 pour TSB3,5 C6 à n = 7 pour TSB3,5 C14).

Les données correspondantes sont reportées dans la Figure 43 sous chaque image STM. Notons que l'angle entre les directions données par les vecteurs unitaires des domaines énantiomères est de  $2\theta$ . L'accord entre données expérimentales et théoriques confirme les principes développés ici.

$-\text{C}_6\text{H}_{13}$	$-\text{C}_8\text{H}_{17}$	$-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	$-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	$-\text{C}_{14}\text{H}_{29}$
$P(\sqrt{163} \times \sqrt{163} R11,7)$	$P(\sqrt{199} \times \sqrt{199} R7,1)$	$P(\sqrt{241} \times \sqrt{241} R3,2)$	$P(\sqrt{289} \times \sqrt{289})$	$P(\sqrt{343} \times \sqrt{343} R2,7)$
$a = 3, \pm 0,2 \text{ nm}$ (3,1 nm) $2\theta = 23,6 \pm 0,4^\circ$ (23,4°)	$a = 3,3 \pm 0,2 \text{ nm}$ (3,5 nm) $2\theta = 14,1 \pm 0,4^\circ$ (14,2°)	$a = 3,9 \pm 0,2 \text{ nm}$ (3,8 nm) $2\theta = 6,8 \pm 0,4^\circ$ (6,4°)	$a = 4,3 \pm 0,2 \text{ nm}$ (4,2 nm) $2\theta = \pm 0,8^\circ$ (0,0°)	$a = 4,5 \pm 0,2 \text{ nm}$ (4,6 nm) $2\theta = \text{non mesuré}$ (5,4°)
 0,6 nm	 1,1 nm	 1,5 nm	 1,9 nm	 2,3 nm

**Figure 43 : Evolution des paramètres de maille en fonction de la longueur des chaînes aliphatiques portant de 6 à 14 atomes de carbone. Ligne 1: images STM (26 x 26 nm<sup>2</sup>) montrant des domaines énantiomères imagés simultanément. Les frontières de domaines sont représentées en pointillés. Dans chaque cas, une direction est superposée à l'image et l'angle formé est représenté. Ligne 2: Relation d'épitaxie avec le graphite. Ligne 3: Paramètres de maille mesurés : distance  $a$  correspondant à la norme du vecteur unitaire du motif et angle  $2\theta$  entre domaines de chiralité opposée (entre parenthèses: valeurs théoriques du modèle représenté sur la Figure 41 a)). Dernière ligne : représentation de la petite diagonale des cavités de forme hexagonale et valeur de cette dimension calculée en prenant en compte les rayons de van der Waals des atomes d'hydrogène. Cette valeur correspond au rayon du plus grand cercle inscrit dans la cavité.**

La concordance avec le modèle de l'adsorption en épitaxie permet de connaître la taille des cavités en fonction de la longueur des chaînes. Ces cavités sont de forme hexagonale. Leur taille est donc définie par la plus petite des diagonales qui correspond au rayon du plus grand cercle inscrit dans la cavité. Comme reporté dans la Figure 43, cette dimension augmente régulièrement de 0,6 nm à 2,3 nm pour les TSB3,5 C6 à TSB3,5 C14. Le rapport de surface de graphite non couvert par les molécules passe de 5% environ pour les TSB3,5 C6 à 35% pour les TSB3,5 C14. Dans ce dernier cas, le coût énergétique correspondant au manque de molécules adsorbées sur une partie considérable de la surface disponible explique la difficulté de former le réseau nanoporeux et la nécessité de contrôler la thermodynamique et la cinétique lors de l'auto-assemblage.

Enfin, le fait que les molécules s'adsorbent en respectant rigoureusement le modèle de Groszek confirme le rôle de l'unité fonctionnelle « clip » dans l'organisation précise de la monocouche à l'échelle atomique.

### ***D. Conclusion***

En conclusion, nous avons analysé de manière détaillée la structure de réseaux nanoporeux de type nid d'abeilles formés par une série de molécules de TSB3,5 portant des chaînes aliphatiques de différentes longueurs. Ces monocouches ont été étudiées par microscopie à effet tunnel (STM) à l'interface phényloctane/HOPG.

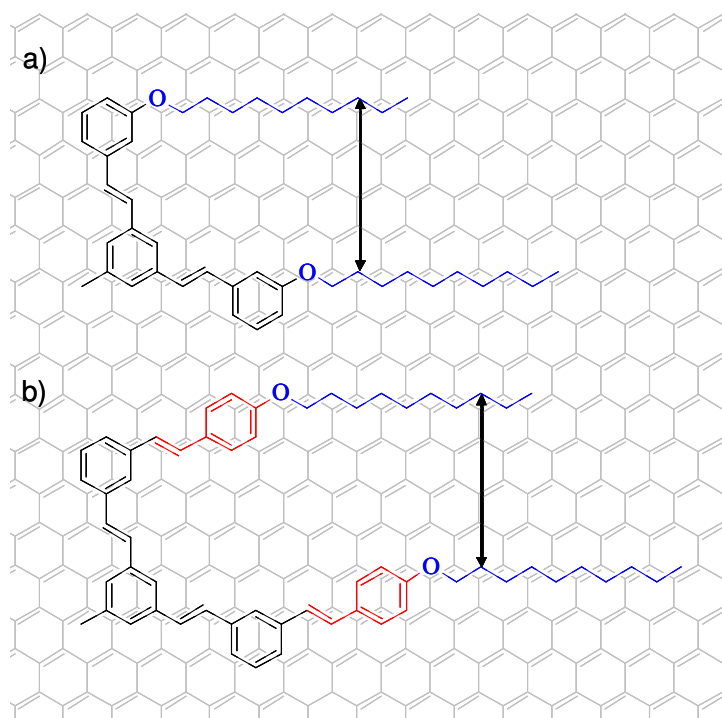
Les variations observées en fonction de la longueur des chaînes aliphatiques montrent que l'assemblage est régi non seulement par les interactions latérales entre molécules (interdigitation et encombrement stérique), mais aussi par la recherche de la position la plus stable sur le substrat de graphite. Un modèle précis à l'échelle atomique, donnant la position des molécules par rapport au graphite en fonction de la longueur des chaînes périphériques de la molécule, a été développé.

Il est donc possible de faire varier de manière discrète l'aire des cavités de plus d'un ordre de grandeur pour chaque molécule de la série étudiée, alors que la structure de l'auto-assemblage garde la même géométrie.

## II. Extension du cœur

On parle de « clip »<sup>45</sup> lorsque deux chaînes aliphatiques portées par une molécule s'interdigitent avec les deux autres chaînes portées par une autre molécule. Le clip se différencie d'une simple interdigitation par le fait que la distance entre chaînes aliphatiques est optimale pour que celles-ci puissent se positionner en épitaxie sur le graphite conformément au modèle de Groszek. Cette notion de clip a été définie pour des molécules de TSB, pour lesquelles la distance entre chaînes est maintenue grâce à la structure rigide du cœur de la molécule.

La stratégie adoptée ici pour obtenir des cavités de taille plus importante que celles obtenues en allongeant les chaînes aliphatiques portées par les molécules de TSB3,5, a consisté en la modification des cœurs conjugués tout en conservant une géométrie de molécule permettant la formation de clip comme montré sur le schéma de la Figure 44.



**Figure 44 : a) Représentation du clip tel qu'il a été défini pour les molécules de TSB3,5 ; b) Schéma représentant une structure dérivée de la précédente dont la partie conjuguée est prolongée afin de conserver la distance entre chaînes aliphatiques (représentée par la double flèche) permettant un positionnement de celles-ci conforme au modèle de Groszek et donc la possibilité de se « clipper ». La partie aromatique est représentée à titre indicatif.**

## A. Méthode

### 1. Conception de la molécule

A partir de la nouvelle structure définie dans la Figure 44 b), on peut concevoir une molécule portant six chaînes aliphatiques espacées deux à deux d'une distance permettant la formation de clip. A noter : celles-ci sont alors positionnées en para sur les benzènes périphériques (Figure 45).

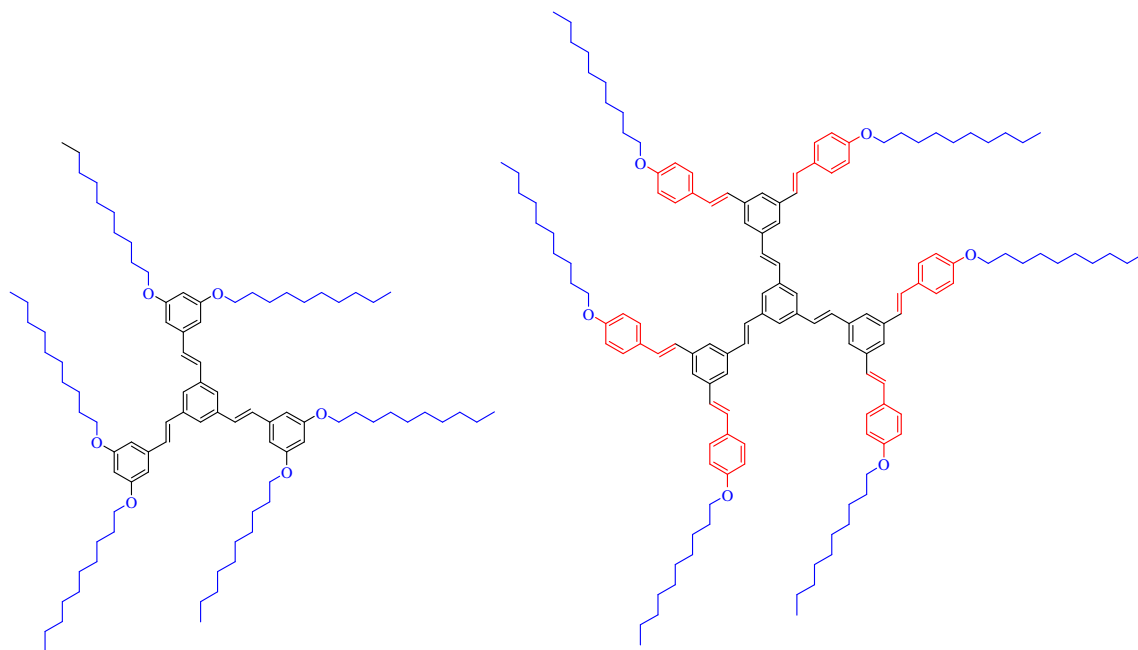


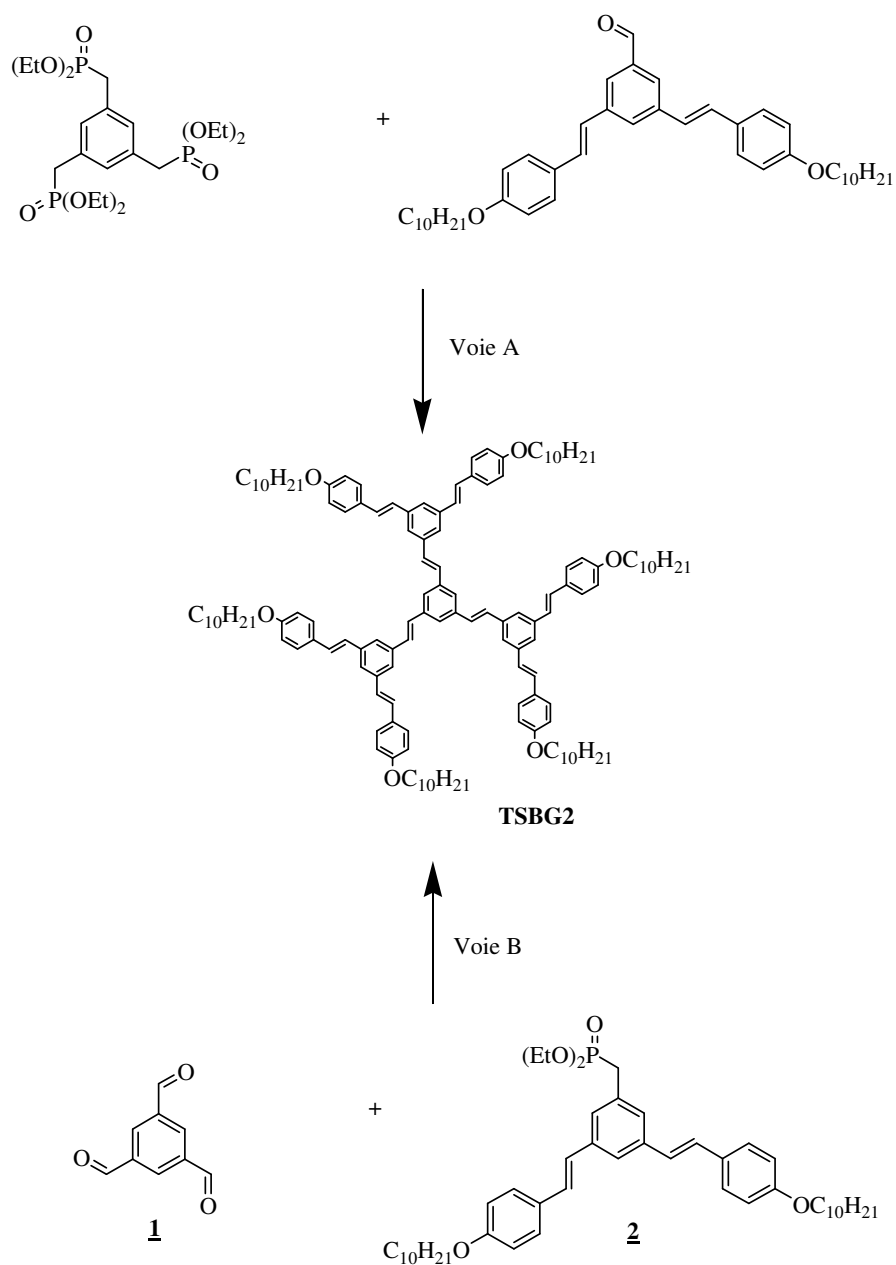
Figure 45 : A gauche : représentation d'une molécule de TSB3,5 ; à droite : représentation d'une molécule au cœur plus étendu.

Les chaînes constituées de 10 carbones ont été à nouveau choisies. Nous devons donc synthétiser la molécule représentée dans la Figure 46, dénommée TSBG2.

### 2. Synthèse

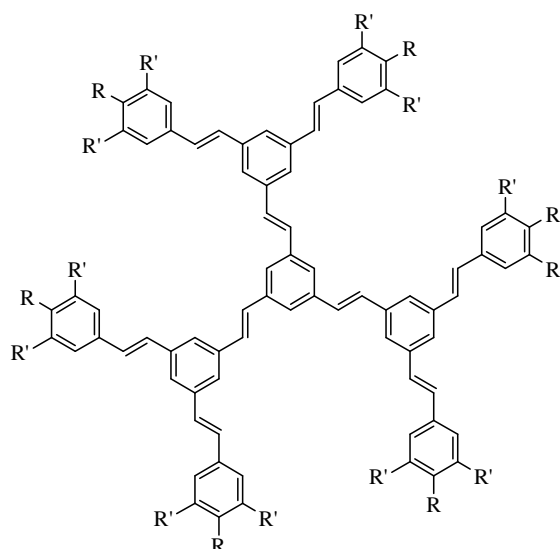
#### a) Choix d'une voie de synthèse

Pour préparer la molécule cible TSBG2, différentes voies de synthèse fondées sur la réaction de Wittig-Horner<sup>106</sup>, ont été envisagées (Figure 46). Cette réaction permettant de former une liaison vinylique à partir d'une fonction aldéhyde et d'une fonction phosphonate, il est possible de faire réagir, sur le cœur triphosphonate, l'aldéhyde correspondant (voie A) ou faire réagir le cœur benzène portant trois fonctions aldéhyde avec le dérivé phosphonate approprié (voie B).



**Figure 46 : Voies de synthèse permettant l'obtention de TSBG2**

La voie A, a été décrite<sup>107,108</sup> pour la synthèse de composés similaires à celui que nous souhaitons obtenir (Figure 47).



**Figure 47 :** Composés synthétisés avec  $R = OC_{12}H_{25}$ ,  $R' = H$  par Diez-Barra et al.<sup>107</sup> et avec  $R = R' = OC_{12}H_{25}$  par Meier et al.<sup>109</sup>.

Afin d'utiliser les produits déjà utilisés pour la synthèse des composés TSB3,5 Cn, la voie B a été retenue.

### **b) Synthèse de TSBG2**

La synthèse de TSBG2 (Figure 46) nécessite la préparation des réactifs tri-aldéhyde et phosphonate, décrite ci-dessous, est détaillée dans la partie expérimentale.

#### ***(1) Synthèse du tri-aldéhyde 1***

Le tri-aldéhyde 1 est obtenu par oxydation du 1,3,5-tris(hydroxyméthyl)benzène<sup>110</sup> par le chlorochromate de pyridinium avec un rendement de 45%.

#### ***(2) Synthèse du phosphonate 2***

Le composé 2 obtenu par réaction de Wittig-Horner, (Figure 48), entre le benzaldéhyde, portant une chaîne aliphatique de 10 carbones positionnée en para, et le 1,3,5-benzènetriyltris(méthylènegphosphonate), (rendement de 22%), dont la préparation a déjà été décrite précédemment (chapitre 2).



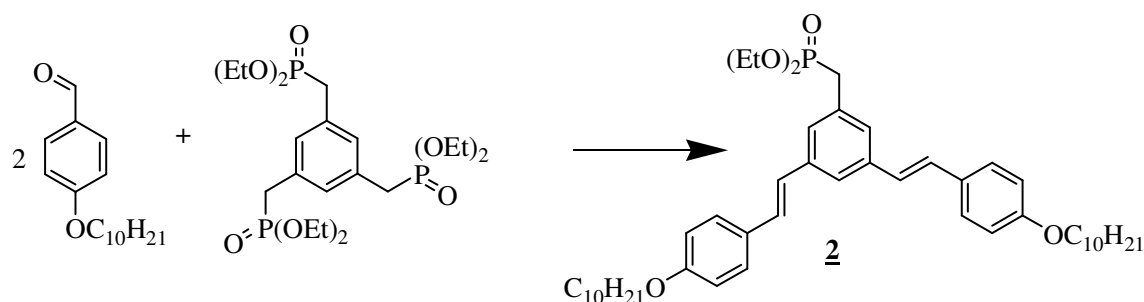


Figure 48 : Réaction de Wittig-Horner permettant la synthèse du phosphonate (2).

### c) Caractérisation de la molécule TSBG2 par résonance magnétique nucléaire (RMN)

Nous avons caractérisé la molécule TSBG2 par résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton. La mesure a été réalisée à une température de 45°C. En effet, à des températures inférieures, la résolution du spectre est médiocre, probablement à cause d'un faible phénomène d'agrégation des molécules déjà observé pour des molécules  $\pi$ -conjuguées très similaires<sup>111</sup>.

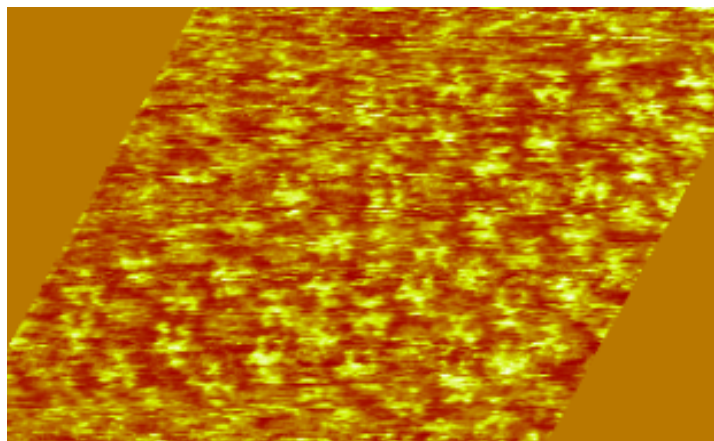
La stéréochimie pour les doubles liaisons (trans) est confirmée par la constante de couplage (15Hz) des protons vinyliques sur le spectre <sup>1</sup>H RMN.

### 3. Observations par microscopie à effet tunnel (STM)

Les observations par microscopie à effet tunnel (STM) ont été effectuées pour des solutions diluées dans le phényloctane ou le bromonaphtalène, déposées sur le graphite à 60°C. Après quelques minutes, le substrat est refroidi et l'on effectue l'acquisition des images à température ambiante.

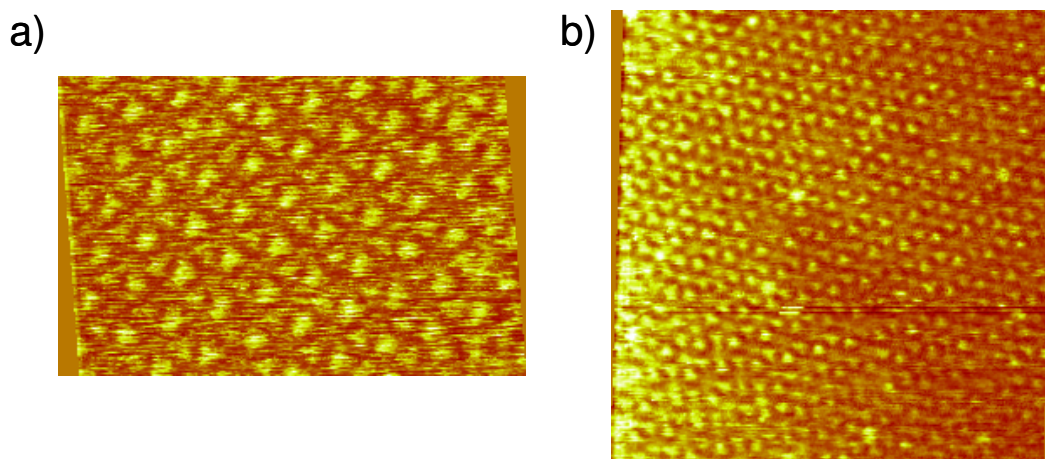
## B. Résultats

Pour des dépôts sur une surface à température ambiante de solutions de concentration plus ou moins importante, il n'a pas été possible d'observer un réseau stable constitué de molécules de TSBG2 (Figure 49).



**Figure 49 : Image STM (42 x 26 nm<sup>2</sup>) obtenue pour des molécules TSBG2 à l'interface phényloctane HOPG.**

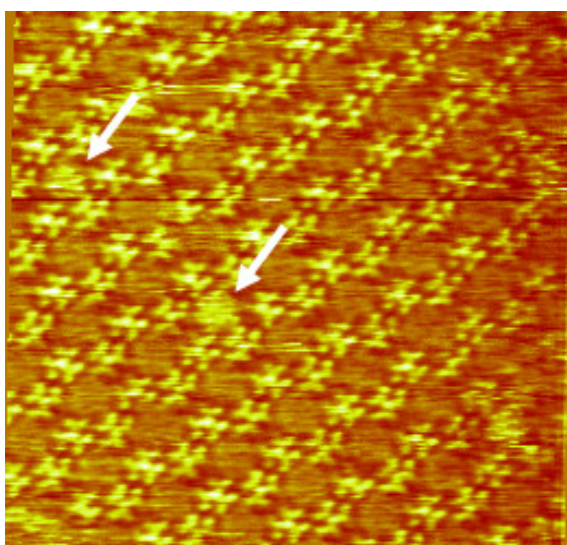
Pour obtenir un réseau nanoporeux stable constitué de molécules TSBG2, nous avons travaillé dans des conditions spécifiques suggérées par les résultats présentés dans le chapitre 2. Les solutions utilisées sont diluées et ont été déposées sur une surface chauffée à 60°C. Un arrangement nanoporeux a alors pu être imagé dans le phényloctane et dans le bromonaphtalène (Figure 50). C'est dans le bromonaphtalène que la meilleure résolution a été obtenue. On sait que le solvant joue un rôle important lors de la formation des auto-assemblages à l'interface liquide-solide<sup>74,108,112,113</sup>. Néanmoins, une étude spécifique devrait être menée sur cet aspect pour permettre de conclure dans notre cas.



**Figure 50 : a) Image STM (24 x 37 nm<sup>2</sup>) obtenue pour des molécules TSBG2 à l'interface phényloctane HOPG ; b) Image STM (74 x 72 nm<sup>2</sup>) obtenue pour des molécules TSBG2 à l'interface bromonaphtalène HOPG.**

Il est à noter que certaines cavités du réseau apparaissent parfois occupées. Ceci se manifeste à l'image par un halo brillant dans la cavité (Figure 51). Comme aucune molécule invitée n'a été volontairement introduite dans le milieu, deux explications peuvent être envisagées : il s'agit

- de molécules hôtes qui sont en rotation dans les cavités ou,
- de contaminations présentes dans le solvant.



**Figure 51 : Image STM ( $37 \times 35 \text{ nm}^2$ ) obtenue pour des molécules TSBG2 à l'interface bromonaphtalène HOPG. Deux cavités du réseau désignées par des flèches apparaissent occupées.**

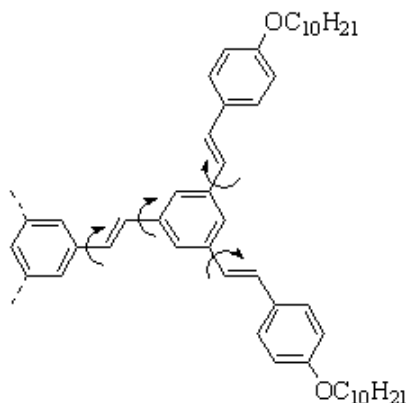
### ***C. Caractérisation du réseau nanoporeux : modèle théorique***

On souhaite vérifier si le réseau formé par les molécules de TSBG2 est fondé sur une interaction de type « clip » telle que définie par Bléger et al.<sup>45</sup>.

Plusieurs modèles théoriques pour le réseau nanoporeux peuvent être a priori proposés, reposant sur différentes hypothèses liées aux degrés de liberté du système.

#### **1. Différentes conformations possibles**

La molécule étudiée ici (TSBG2) peut s'adsorber sur le graphite dans différentes conformations. Ceci est dû aux possibilités de rotation autour de certaines liaisons représentées sur la Figure 52. Cet aspect complique la détermination du paramètre de maille de la structure observée.



**Figure 52 : Représentation schématique d'un des trois bras de la molécule étudiée faisant apparaître par des flèches les rotations possibles autour de certaines liaisons. Les pointillés symbolisent les deux autres bras identiques non représentés.**

## 2. Clip?

Lorsque l'on combine l'hypothèse d'une interdigitation des chaînes conforme au clip avec les différentes conformations possibles de la molécule, différentes structures peuvent être proposées.

Ayant mesuré sur les images une des dimensions caractéristiques du réseau, la norme du vecteur élémentaire  $|\vec{X}| = 5,1 \pm 0,2$  nm, il est possible de comparer cette dimension pour chaque modèle. Cependant, parmi tous les modèles prenant en compte l'hypothèse d'une interdigitation des chaînes type clip, aucun ne correspond par ses dimensions au réseau mesuré sur les images. Ainsi, le clip défini pour les TSB3,5 n'est pas valable pour ce réseau.

Si l'hypothèse du clip est à écarter, pouvons-nous proposer un autre modèle pour la structure observée ?

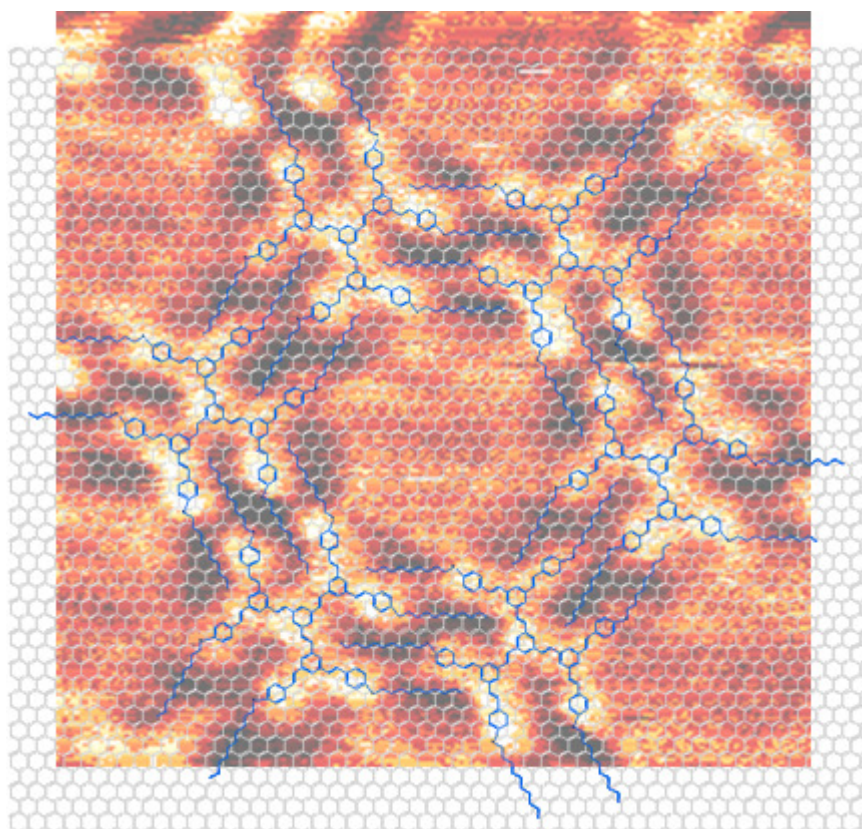
Pour établir et valider un modèle théorique, il faudrait imager deux domaines énantiomères et mesurer l'angle entre ceux-ci, comme dans le cas des TSB3,5 évoqué dans la première partie de ce chapitre. Or, en raison des conditions de dépôt utilisées pour former l'auto-assemblage (dépôt sur substrat chaud d'une solution de faible concentration) et des résultats énoncés au chapitre 2, nous imageons uniquement un mono-domaine. Il est probable qu'en travaillant dans certaines conditions de dépôt, on puisse obtenir la formation de domaines énantiomères.

## 3. Modèle théorique permettant d'appréhender la structure observée

Pour proposer un modèle permettant d'expliquer la structure observée, on se base sur les images, leur superposant une représentation des cœurs. Une fois les cœurs disposés les uns

par rapport aux autres conformément à l'image, on cherche à représenter les chaînes aliphatiques. On s'aperçoit alors que les chaînes sont interdigitées et que les parties conjuguées participent aussi à l'interdigitation. Ceci confirme que le clip présenté pour les TSB3,5 n'est pas à la base de la structure observée ici.

Plusieurs modèles peuvent être proposés même s'ils ne correspondent pas rigoureusement à la réalité. Un modèle proche est représenté dans la figure suivante (Figure 53).



**Figure 53 : Modèle proposé pour le réseau nanoporeux obtenu de TSBG2 superposé à une image STM (10 x 10 nm<sup>2</sup>) de ce réseau.**

Ce modèle respecte l'épitaxie des chaînes sur le graphite. En revanche, la distance entre chaînes proposées par le modèle de Groszek n'est pas respectée pour toutes les chaînes interdigitées.

Ce modèle se superpose bien aux images à grande échelle (Figure 54) même si la reconstruction est  $P(\sqrt{475} \times \sqrt{475}R23,4)$  soit un paramètre de maille de  $|\vec{X}| = 5,4$  nm, ne correspond pas tout à fait à celui mesuré sur les images  $|\vec{X}| = 5,1 \pm 0,2$  nm.



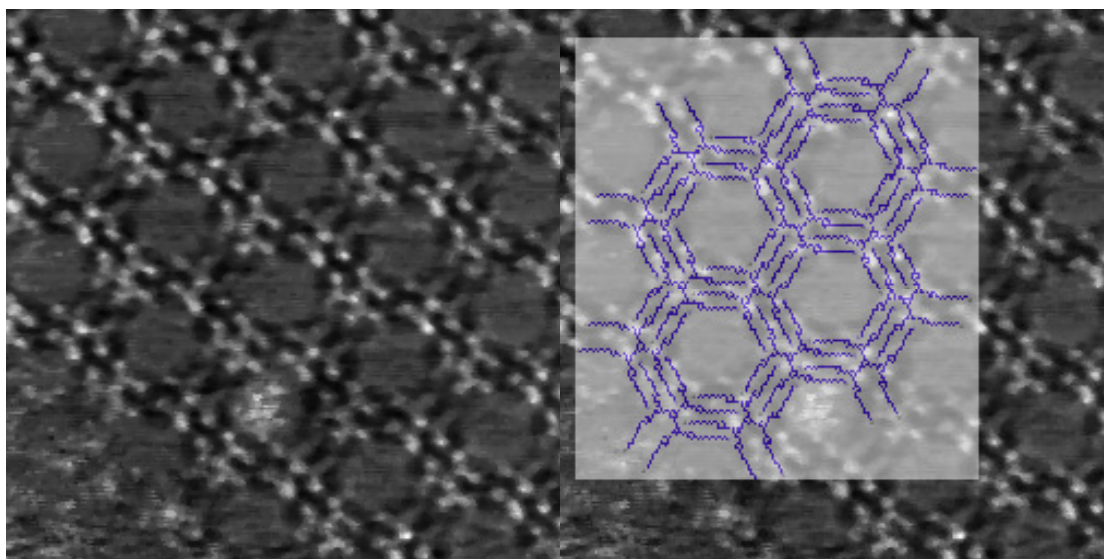


Figure 54 : A gauche : image STM ( $21 \times 21 \text{ nm}^2$ ) du réseau TSBG2 ; à droite : modèle proposé pour le réseau nanoporeux, superposé à l'image de ce réseau.

### ***D. Conclusion***

Le réseau nanoporeux obtenu pour les TSBG2 présente des cavités de l'ordre de 4 nm de diamètre, alors que les cavités les plus importantes obtenues avec les TSB3,5 ne dépassaient pas les 3 nm de diamètre. Ces cavités se différencient de celles des réseaux formés par les molécules de TSB3,5 par leur taille, leur géométrie et le fait qu'elles soient délimitées à la fois par les chaînes aliphatiques et des parties conjuguées.

L'interdigitation pour ce système est différente du clip des réseaux en nid d'abeilles formés par les TSB3,5. Elle implique non seulement les chaînes aliphatiques, mais également des parties conjuguées. De plus, elle ne permet pas une épitaxie de toutes les chaînes conforme au modèle de Groszek.

En perspective, il pourrait être intéressant de vérifier si une modification de la longueur des chaînes permet aussi de faire varier la taille des cavités.

### **III. Co-dépôts, systèmes multi-composants**

Comme montré précédemment, obtenir des auto-assemblages réguliers avec un seul type de molécule n'est pas trivial. La structure de la monocouche dépend en effet de multiples paramètres tels les différentes interactions entre les entités constituant le système (interactions molécule-molécule, molécule-substrat, auxquelles s'ajoutent, à l'interface liquide-solide, les interactions molécule-solvant et solvant-substrat), mais aussi température ou concentration de la solution. Dans ce contexte, le contrôle de la formation de structures multi-composants<sup>114</sup>, c'est-à-dire constituées de plusieurs blocs moléculaires différents, est encore plus délicat.

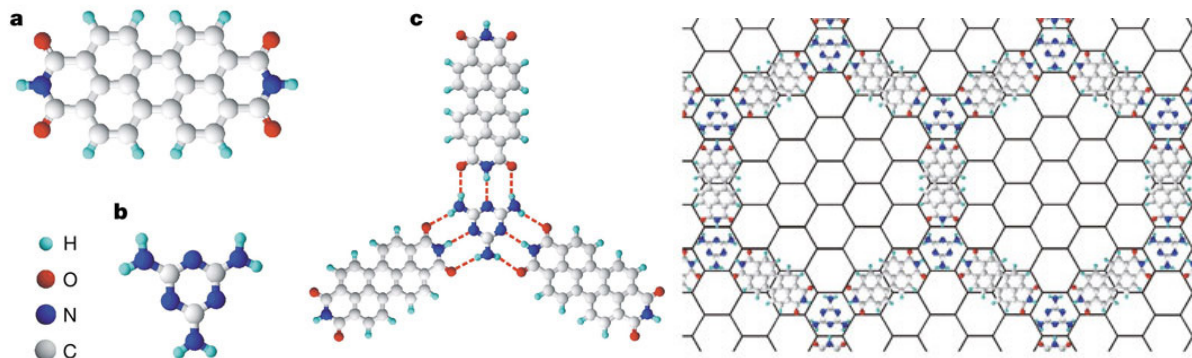
La littérature fait essentiellement état de mélanges de composés ayant abouti à une organisation aléatoire des molécules constitutives<sup>115</sup> ou à la formation de domaines exclusivement formés de l'un ou l'autre des constituants<sup>116</sup>. Cependant, certaines équipes sont parvenues à des auto-assemblages réguliers de plusieurs composants. Des travaux ont été publiés, réalisés aussi bien sous ultravide<sup>117,118</sup> qu'à l'interface liquide-solide<sup>119,120</sup>. Les polymères supramoléculaires formés sur une surface dans ces différentes conditions<sup>25</sup> sont un exemple. On notera aussi que la technique de co-dépôt peut permettre d'immobiliser certaines molécules impossibles à observer lorsqu'elles sont déposées seules<sup>121</sup>.

L'objectif de cette partie est de former un réseau nanoporeux, multi-composant, dont les différentes briques moléculaires seraient en interaction via des clips. Cela permettrait de moduler la structure et, en particulier, la taille des pores en fonction des blocs utilisés.

#### ***A. Auto-assemblages nanoporeux bi-composants***

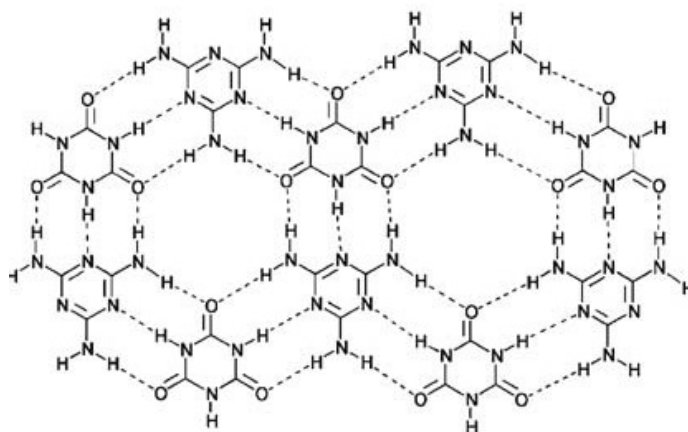
Parmi les structures formées à partir de deux composants, on retrouve des réseaux nanoporeux. Rappelons que lorsque l'on parle d'auto-assemblages multi-composants, c'est pour évoquer une monocouche composée de différentes briques moléculaires complémentaires associées par des liaisons non-covalentes. Les systèmes hôtes-invités, ayant un nombre de composants allant parfois jusqu'à quatre<sup>122</sup>, ne seront pas évoqués dans cette partie. Nous présenterons seulement des systèmes nanoporeux faisant intervenir plusieurs blocs moléculaires différents, constitutifs de la matrice.

Le concept introduit par Theobald et al., consistant en la réalisation d'une structure en nid d'abeilles résultant de la co-adsorption de molécules de pérylène tétracarboxylique diimide (PTCDI) et de mélamine interagissant par liaisons hydrogène<sup>67</sup>, est présenté ci-dessous (Figure 55).



**Figure 55 :** a, b, Structures chimiques des molécules de PTCDI (a) et mélamine (b). c, Schéma représentant en pointillés les interactions (liaisons hydrogène) entre molécules de PTCDI et de mélamine. d, Schéma représentant l'auto-assemblage obtenu. Adapté d'après<sup>67</sup>.

Un système très similaire (Figure 56) fondé sur des interactions du même type (liaisons hydrogène) entre acide cyanurique et mélamine présente des cavités plus petites que celles du réseau PTCDI-mélamine<sup>123</sup>.



**Figure 56 :** Réseau formé lors du co-dépôt d'acide cyanurique et de mélamine, en pointillés les interactions (liaisons hydrogène) entre molécules. D'après<sup>123</sup>.

Une autre molécule, l'acide trimésique (TMA) (Figure 57) qui, déposée seule, forme un réseau nanoporeux fondé sur des liaisons hydrogène<sup>100</sup>, a fait l'objet de multiples co-dépôts avec diverses autres molécules.



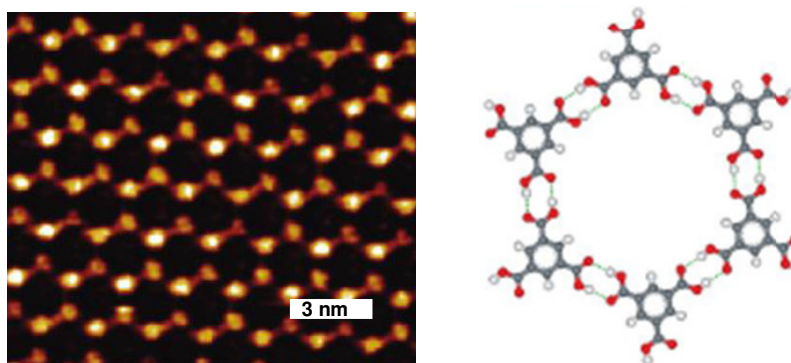


Figure 57 : A gauche : image STM du réseau formé par les molécules de TMA sur HOPG ; à droite : modèle moléculaire correspondant au réseau observé et faisant apparaître les liaisons hydrogène en pointillés de couleur cyan. Adapté d'après<sup>100</sup>.

Kampschulte et al., par exemple, ont co-adsorbé cette molécule avec celle de 1,3,5-tris-(4-pyridinyl)-2,4,6-triazine (TPT) en proportions équivalentes. Ceci a permis l'obtention d'un réseau en nid d'abeilles grâce aux liaisons hydrogène établies entre les molécules (Figure 58)<sup>124</sup>. Ce réseau forme des cavités plus importantes que celles du réseau de TMA seules et présentes, à l'intérieur des pores, des sites disponibles pour la formation de nouvelles liaisons hydrogène.

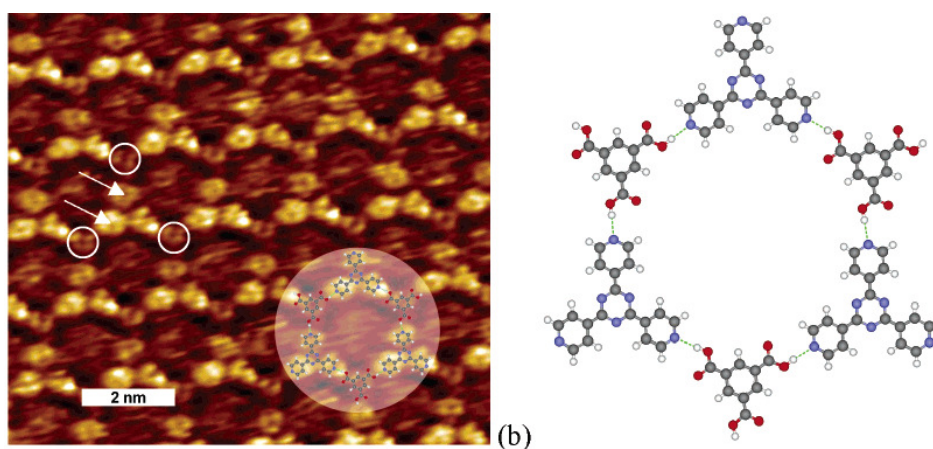
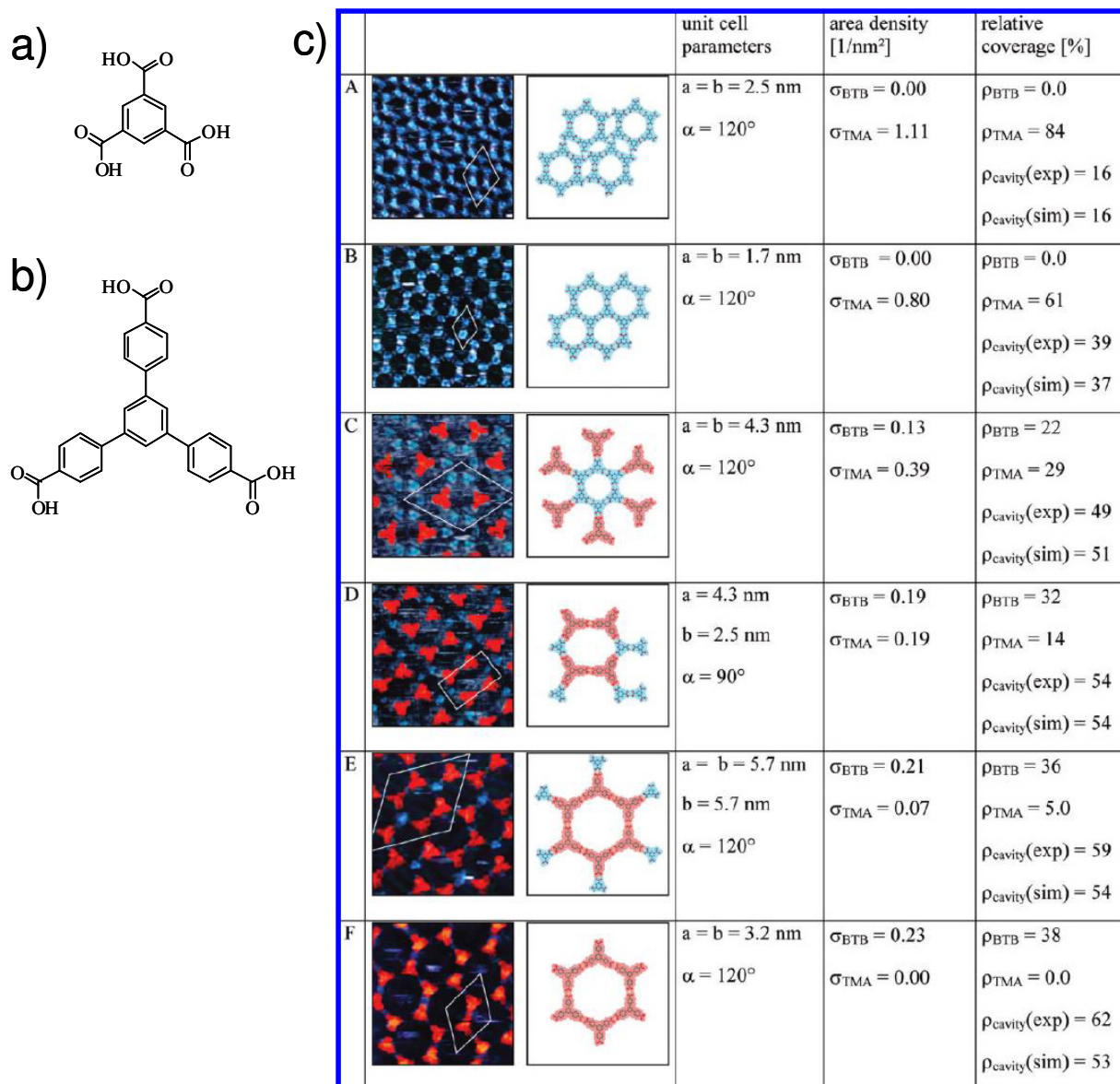


Figure 58 : A gauche : image STM du réseau formé par les molécules de TMA et de TPT sur HOPG ; à droite : modèle moléculaire correspondant au réseau observé et faisant apparaître les liaisons hydrogène en pointillés. D'après<sup>124</sup>.

D'autre part, des co-dépôts de molécules de TMA et d'acide benzène-(1,3,5-tribenzoïque) (BTB) ont permis de former différentes structures nanoporeuses (Figure 59) selon les proportions des deux types de molécule<sup>90</sup>. On remarque qu'il est possible de former des réseaux constitués exclusivement de molécules de TMA ou de BTB.



**Figure 59 : Représentation des molécules de TMA (a) et BTB (b) ; Représentations et caractéristiques des différentes structures nanoporeuses obtenues pour des proportions variables de molécules de TMA et de BTB (c). Adapté d'après <sup>90</sup>.**

Des liaisons de coordination entre molécules organiques et atomes de fer peuvent également être utilisées pour former des structures en forme de grille<sup>98</sup>. La taille et la géométrie des cavités est fonction des ligands choisis (Figure 60).

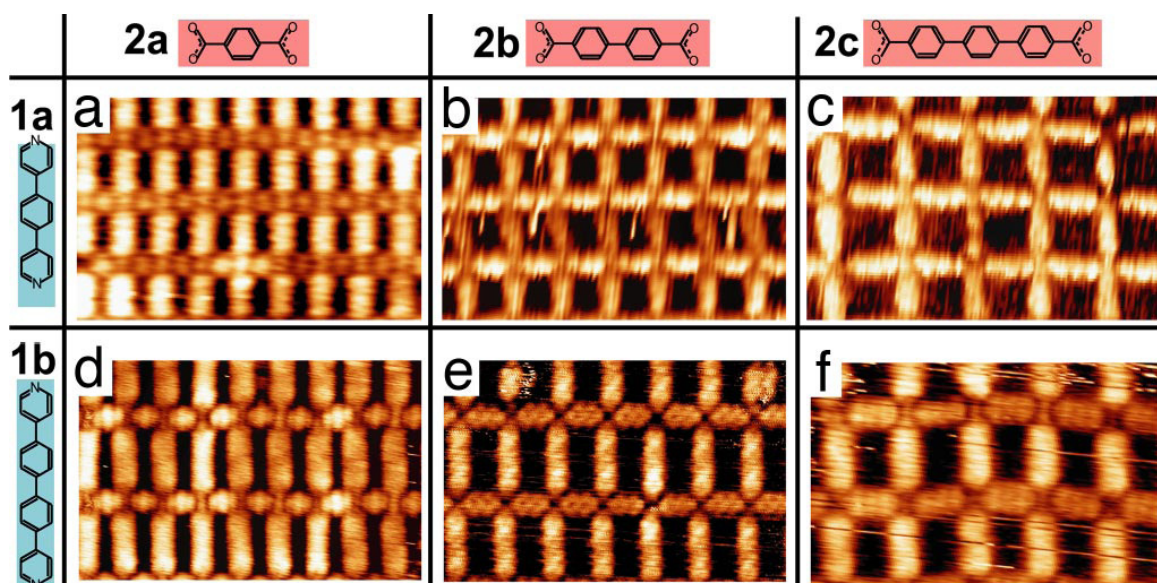


Figure 60 : Images STM de même échelle (9,4 x 6,0 nm<sup>2</sup>) montrant qu'en fonction des ligands impliqués, la périodicité des structures obtenues est différente. D'après<sup>98</sup>.

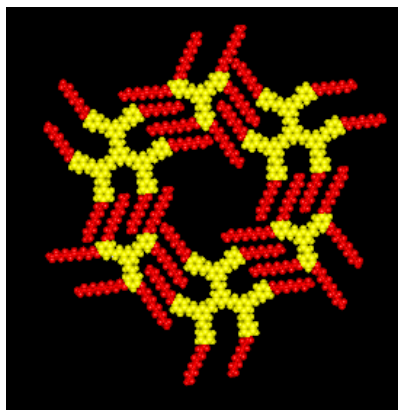
Les exemples présentés montrent que l'on peut moduler les dimensions caractéristiques des réseaux en choisissant de manière appropriée les différents composants. Par cette approche, il est envisageable d'accéder à une grande variété de structures dont la taille des pores pourrait être adaptée pour piéger différents types de molécule invitée.

Cette approche, valable pour des composants interagissant par liaisons hydrogène ou de coordination, est-elle applicable pour des systèmes fondés sur des interactions de type clip ?

### ***B. Possibilité de former des auto-assemblages bi-composants fondés sur des clips ?***

L'objectif de cette partie est de former un réseau nanoporeux, multi-composant, dont les différentes briques moléculaires seraient en interaction via des clips. Cela permettrait de moduler la structure en fonction des blocs utilisés.

La co-adsorption de molécules de TSB3,5 C10 et de TSBG2 peut-être envisagée. Chacune de ces molécules forme indépendamment un réseau en nid d'abeilles. Le mélange de ces deux molécules peut-il permettre la formation d'une matrice nanoporeuse? Le réseau mixte (Figure 61) aurait alors des cavités de taille et de géométrie intermédiaires par rapport à celles des cavités obtenues avec l'une ou l'autre des molécules.



**Figure 61 : Motif attendu pour un mélange de TSB3,5 C10 et de TSB G2.**

Nous présentons ici les observations réalisées par microscopie à effet tunnel (STM) à l'interface liquide-solide à température ambiante des auto-assemblages formés lors du dépôt de molécules de TSB G2 et de trois autres molécules sélectionnées pour leur capacité à former des clips : les TSB3,5 C10 (portant 3 unités fonctionnelles clip) (Figure 62) et les DI1 (Figure 64) et DI2 (Figure 66) (portant seulement 2 unités fonctionnelles clip). Les auto-assemblages formés par chacune d'elles lors de leur dépôt sur HOPG dans le phényloctane ont déjà été étudiés<sup>79</sup>.

Lors de ces expériences préliminaires, l'attention n'a pas été portée sur les concentrations des solutions.

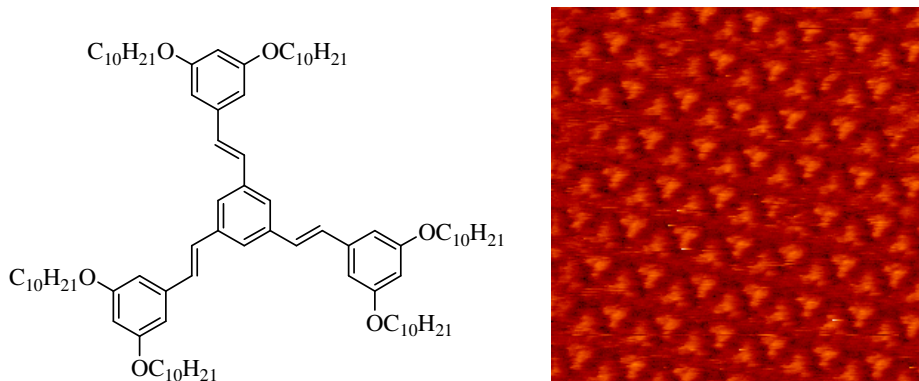
### **1. TSB G2**

Comme relaté dans la partie précédente de ce chapitre, l'auto-assemblage de TSB G2 a été observé en déposant une goutte de solution de cette molécule dans du phényloctane sur graphite HOPG. On a vu qu'il était possible d'observer une structure en nid d'abeilles peu stable à température ambiante et stable pour le dépôt sur la surface à 50°C d'une solution plutôt diluée.

### **2. TSB3,5 C10**

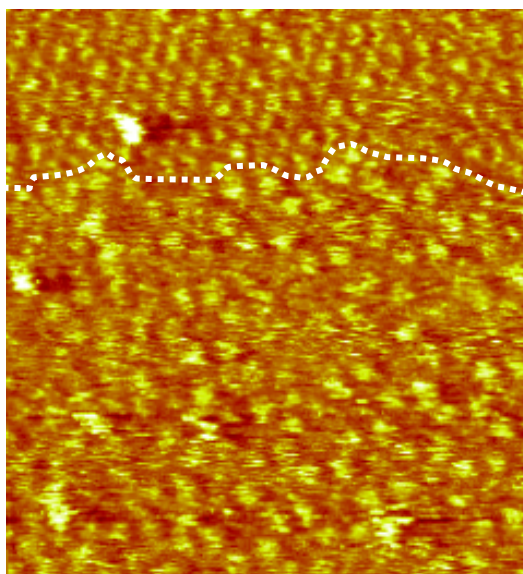
Les molécules de TSB3,5 C10 forment le réseau en nid d'abeilles (Figure 62) présenté dans la première partie de ce chapitre.





**Figure 62 :** A gauche : Représentation de la molécule de TSB3,5 C10 ; A droite : image STM (26 x 26 nm<sup>2</sup>) du réseau observé pour un dépôt de molécules TSB3,5 C10 sur HOPG dans du phényloctane.

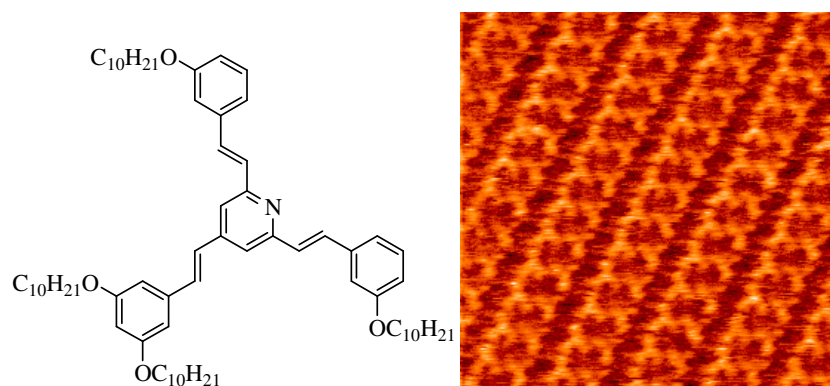
Lors du co-dépôt des molécules de TSB3,5 C10 et de TSB G2, on observe la cohabitation des deux types de molécules sur la surface, formant deux réseaux en nid d'abeilles apparaissant comme homothétiques (Figure 63). Cependant, il n'a pas été observé de réseau impliquant les deux types de molécules à la fois.



**Figure 63 :** Image STM (50 x 50 nm<sup>2</sup>) obtenue lors du co-dépôt de TSBG2 et de TSB3,5 C10. Les pointillés blancs montre la frontière entre domaines constitués de molécules de TSBG2 et de TSB3,5 C10.

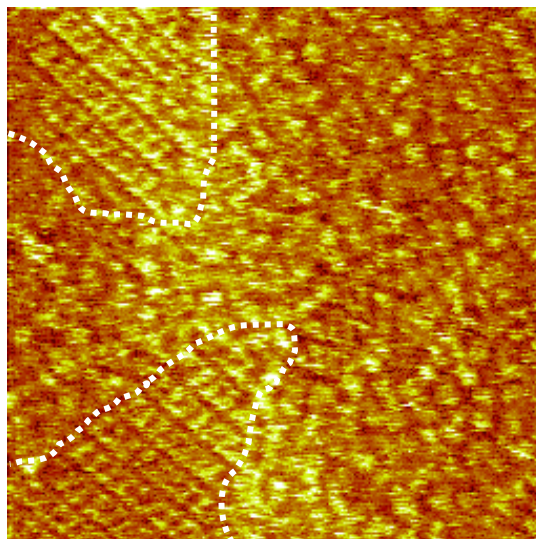
### 3. DI1

Les molécules de DI1 portent 2 unités fonctionnelles clip. Elles sont constituées d'un cœur substitué en périphérie par quatre chaînes aliphatiques. Déposées sur graphite HOPG, elles forment un réseau linéaire caractéristique (Figure 64) étudié précisément par Bléger et al.<sup>45</sup>



**Figure 64 :** A gauche : Représentation de la molécule de DI1 ; A droite : image STM ( $21 \times 21 \text{ nm}^2$ ) du réseau observé pour un dépôt de molécules DI1 sur HOPG dans du phényloctane.

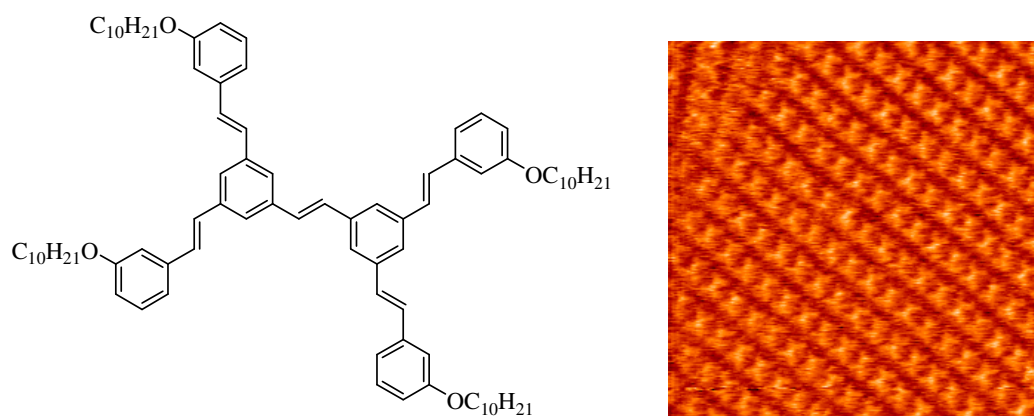
Lors du co-dépôt de cette molécule avec les TSBG2, on retrouve des domaines correspondant à ce réseau. Le reste de la surface est recouvert de molécules de TSB G2 formant une monocouche organisée de manière irrégulière (Figure 65).



**Figure 65 :** Image STM ( $62 \times 62 \text{ nm}^2$ ) obtenue lors du co-dépôt de TSBG2 et de DI1. Les pointillés blancs délimitent deux domaines constitués de molécules de DI1.

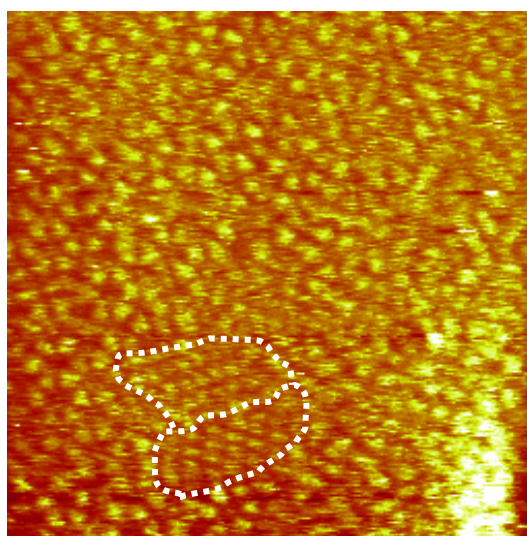
#### 4. DI2

Les molécules de DI2 résultent de la liaison directe entre deux unités fonctionnelles clip. Déposées sur graphite HOPG, elles forment un réseau visible sur la Figure 66, étudié précisément par Bléger et al.<sup>45</sup>.



**Figure 66 : Représentation de la molécule de DI2 ; A droite : image STM (30 x 30 nm<sup>2</sup>) du réseau observé pour un dépôt de molécules DI2 sur HOPG dans du phényloctane.**

Lors du co-dépôt de TSBG2 et de DI2, la monocouche formée est instable (Figure 67). On observe cependant des domaines correspondant à l'auto-assemblage linéaire des molécules de DI2 et d'autres domaines où l'on reconnaît des nids d'abeilles formés par les molécules de TSB G2.


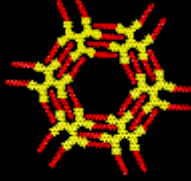



**Figure 67 : Image STM (70 x 70 nm<sup>2</sup>) obtenue lors du co-dépôt de TSBG2 et de DI2. Les pointillés blancs délimitent deux domaines constitués de molécules de DI2.**

### ***C. Discussion***

Pour les trois types de co-dépôt, on observe la cohabitation de différents arrangements constitués chacun d'un seul type de molécule formant différents domaines. On reconnaît, de manière plus ou moins marquée selon les cas, l'arrangement nanoporeux des TSB G2 et celui typique de l'autre molécule déposée.

Dans le cas des TSB3,5 C10 et des TSB G2, on peut comparer les densités surfaciques de molécules dans les réseaux nanoporeux obtenus pour chaque type de molécule avec celle d'un réseau nanoporeux mixte (Figure 61) composé des deux types de molécule (Tableau 1) et ayant une structure de type nid d'abeilles fondé sur des interactions entre molécules de type clip. On constate alors un gain de densité surfacique de molécules de 11% pour deux réseaux en nid d'abeilles tels qu'on les observe par rapport au réseau mixte.

Représentation des réseaux	Nombre de molécules par maille	Reconstruction et paramètre de maille	Aire d'une maille (nm <sup>2</sup> )	Densité surfacique de molécules (1/nm <sup>2</sup> )
	$n_{TSB3,5C10} = 2$ $n_{TSBG2} = 0$	$P(\sqrt{241} \times \sqrt{241} \text{ R } 3,2)$ $a = 3,8 \text{ nm}$	12,6	$\sigma_{TSB3,5C10} = 0,16$ $\sigma_{TSBG2} = 0$
	$n_{TSB3,5C10} = 0$ $n_{TSBG2} = 2$	$P(\sqrt{475} \times \sqrt{475} \text{ R } 23,4)$ $a = 5,4 \text{ nm}$	24,9	$\sigma_{TSB3,5C10} = 0$ $\sigma_{TSBG2} = 0,08$
	$n_{TSB3,5C10} = 1$ $n_{TSBG2} = 1$	$P(\sqrt{403} \times \sqrt{403} \text{ R } 4,9)$ $a = 4,9 \text{ nm}$	21,1	$\sigma_{TSB3,5C10} = 0,05$ $\sigma_{TSBG2} = 0,05$

**Tableau 1 : Représentation et caractéristiques des différentes structures proposées pour des molécules de TSB3,5 C10 et de TSB G2 (données théoriques).**

### Calcul énergétique :

On souhaite trouver un critère permettant d'anticiper les résultats lors de co-dépôts.

- Cas général :

Soient  $\alpha$  et  $\beta$  deux types de molécule et X, Y et Z trois réseaux.

Le réseau X est uniquement constitué de molécules  $\alpha$ . La densité surfacique en molécule  $\alpha$  est notée  $\sigma_{\alpha}^X$ , celle en molécules  $\beta$  notée  $\sigma_{\beta}^X$  est nulle.

Le réseau Y est mixte, constitué à la fois de molécules  $\alpha$  et  $\beta$ . Les densités surfaciques en molécules  $\alpha$  et en molécules  $\beta$  sont notées respectivement  $\sigma_{\alpha}^Y$  et  $\sigma_{\beta}^Y$ .

Le réseau Z est uniquement constitué de molécules  $\beta$ . La densité surfacique en molécules  $\beta$  est notée  $\sigma_{\beta}^Z$  et celle en molécules  $\alpha$ , notée  $\sigma_{\alpha}^Z$ , est nulle.



Nous souhaitons trouver un critère de stabilité du réseau mixte Y.

Soit une surface d'aire S occupée par le réseau mixte Y. Elle comprend :

$$n_{\alpha} = S\sigma_{\alpha}^Y \text{ molécules } \alpha \text{ et}$$

$$n_{\beta} = S\sigma_{\beta}^Y \text{ molécules } \beta.$$

En cas de démixtion complète du réseau mixte Y en deux domaines de type X (uniquement constituée de molécules  $\alpha$ ) et de type Z (uniquement constituée de molécules  $\beta$ ), l'aire occupée serait :

$$S' = \frac{n_{\alpha}}{\sigma_{\alpha}^X} + \frac{n_{\beta}}{\sigma_{\beta}^Z}.$$

Le premier terme correspond à l'aire occupée par réseau X (uniquement constituée de molécules  $\alpha$ ) et le second à l'aire occupée par le réseau Z (uniquement constituée de molécules  $\beta$ ).

Le réseau mixte Y sera stable si l'aire occupée, en cas de démixtion, est supérieure à l'aire occupée par le réseau mixte, soit :

$$S'/S = \frac{\sigma_{\alpha}^Y}{\sigma_{\alpha}^X} + \frac{\sigma_{\beta}^Y}{\sigma_{\beta}^Z} > 1.$$

Autrement dit, on obtiendra un réseau mixte dans le cas où celui-ci maximise la densité surfacique de molécules.

- Application du précédent critère dans deux cas expérimentaux

➤ Cas du système de Kampschulte et al.<sup>90</sup> présenté dans la Figure 59 :

Dans ce cas, les molécules  $\alpha$  de TMA et celles  $\beta$  de BTB forment les réseaux présentés dans la Figure 59. Le réseau noté B sur la figure, formé exclusivement de molécules de TMA, correspond au réseau X du modèle et le réseau F correspond au réseau Z. On constate que le système peut former trois réseaux mixtes différents notés C, D et E.

On peut appliquer notre critère pour chaque réseau mixte à partir des données de la Figure 59.

On trouve :

Pour Y=C :

$$S'/S = \frac{\sigma_{TMA}^C}{\sigma_{TMA}^B} + \frac{\sigma_{BTB}^C}{\sigma_{BTB}^F} = \frac{0,375}{0,799} + \frac{0,125}{0,226} = 1,82$$

Pour Y=D :

$$S'/S = \frac{\sigma_{TMA}^D}{\sigma_{TMA}^B} + \frac{\sigma_{BTB}^D}{\sigma_{BTB}^F} = \frac{0,186}{0,799} + \frac{0,186}{0,226} = 1,06$$

Pour Y=E :

$$S'/S = \frac{\sigma_{TMA}^E}{\sigma_{TMA}^B} + \frac{\sigma_{BTB}^E}{\sigma_{BTB}^F} = \frac{0,071}{0,799} + \frac{0,213}{0,226} = 1,03.$$

Ainsi les réseaux C, D et E sont stables, ce qui correspond à ce qui a été observé.

➤ Cas des molécules de TSB3,5 C10 et de TSBG2, présentées précédemment :

Les réseaux formés d'un seul type de molécule ont été observés mais pas le réseau mixte que l'on pourrait attendre. D'après les données théoriques présentées dans le Tableau 1, on peut déterminer pour chaque réseau la densité surfacique de molécules :

Pour le réseau X correspondant à celui composé exclusivement de molécules de TSB3,5C10 :

$$\sigma_{TSB35}^X = 2/12,63 = 0,158 \text{ nm}^{-2}$$

Pour le réseau Z correspondant à celui composé exclusivement de molécules de TSBG2 :

$$\sigma_{TSBG2}^Z = 2/24,89 = 0,0804 \text{ nm}^{-2}$$

Pour le réseau Y constitué d'une molécule de TSB3,5 C10 et d'une molécule de TSBG2 par maille :

$$\sigma_{TSB35}^Y = \sigma_{TSBG2}^Y = 1/21,12 = 0,0473 \text{ nm}^{-2}$$

En appliquant le critère défini précédemment :

$$S'/S = \frac{\sigma_{TSB35}^Y}{\sigma_{TSB35}^X} + \frac{\sigma_{TSBG2}^Y}{\sigma_{TSBG2}^Z} = \frac{0,0473}{0,158} + \frac{0,0473}{0,0804} = 0,86.$$

La formation du réseau mixte n'est donc pas favorable au système.

Remarque :

- Ce raisonnement néglige l'énergie liée aux interactions intermoléculaires. Dans les deux cas expérimentaux étudiés ci-dessus, le terme dominant est celui lié à l'adsorption des parties aromatiques sur le graphite. Pour s'en convaincre, on se réfèrera, d'une part, à l'article de Kampschulte et al.<sup>90</sup> qui présente la contribution des interactions intermoléculaires (liaisons hydrogènes) et celle des molécules avec le substrat (énergie d'adsorption des molécules) et d'autre part, aux ordres de grandeur donnés pour les clips du réseau de molécules de TSB3,5 C10<sup>45</sup>.

- Les résultats du chapitre 2 suggèrent que le raisonnement précédent est incomplet. Il ignore le terme entropique. Seules les énergies  $E$  sont prises en compte. Or, il faudrait comparer l'énergie libre  $E-TS$ . On peut imaginer qu'un réseau désigné comme « instable » par le raisonnement précédent soit stable, si l'on prend en compte le terme entropique. Ce pourrait être le cas à très faible concentration. En effet, la formation d'un réseau moins dense s'accompagne de l'expulsion de molécules vers la solution et donc d'une augmentation d'entropie favorable à l'énergie libre. Ainsi, comme montré au chapitre 2, de faibles concentrations de la solution environnante peuvent stabiliser des réseaux moins denses, même si le critère énergétique ci-dessus n'est pas tout à fait vérifié.

### ***D. Conclusion***

Au vu des résultats du chapitre 2 et de travaux récents sur les systèmes multi-composants<sup>25,90</sup>, ce genre de travail mériterait d'être approfondi. Il serait intéressant d'évaluer l'effet des proportions des différentes molécules à différentes températures et pour différentes concentrations. Ceci reviendrait à réaliser le travail du chapitre 2 pour plusieurs composants. L'effet du solvant, qui pour les assemblages multi-composants de Ciesielski et al.<sup>25</sup> s'est révélé conditionner l'obtention d'une monocouche ordonnée, pourrait également être étudié.

## Conclusion

Dans ce chapitre, trois stratégies pour faire varier la taille des cavités du réseau nid d'abeilles ont été envisagées.

Faire varier la longueur des chaînes périphériques de molécules de TSB3,5 s'est révélé une approche efficace, appuyée par un modèle précis à l'échelle atomique. En effet, dans la cadre de l'étude détaillée de la structure des réseaux en nid d'abeilles formés par une série de molécules de TSB3,5 portant des chaînes aliphatiques de différentes longueurs, il a été montré qu'il est possible de faire varier de manière discrète la taille des cavités en fonction de la longueur des chaînes. En parallèle, il a été mis en évidence que l'assemblage est régi non seulement par les interactions latérales entre molécules (interdigitation et encombrement stérique) mais aussi par la recherche de la position la plus stable sur le substrat de graphite. Un modèle précis à l'échelle atomique donnant la position des molécules par rapport au graphite en fonction de la longueur des chaînes périphériques de la molécule a été validé.

L'extension des cœurs conjugués a permis la formation d'un réseau nanoporeux ayant des cavités de taille plus importante que celles obtenues dans le cas des TSB3,5. Avec les molécules de TSBG2, on forme un réseau qui présente des cavités d'un diamètre de l'ordre de 4 nm alors que les cavités les plus importantes obtenues avec les TSB3,5 ne dépassaient pas les 3 nm de diamètre. Ces cavités se différencient de celles des réseaux formés par les molécules de TSB3,5 par leur taille, leur géométrie et le fait qu'elles sont délimitées à la fois par les chaînes aliphatiques et des parties conjuguées. Il a été montré que l'interdigitation pour ce système est différente du clip des réseaux en nid d'abeilles formés par les TSB3,5. Elle implique non seulement les chaînes aliphatiques mais également des parties conjuguées. De plus, elle ne permet pas une épitaxie de toutes les chaînes conforme au modèle de Groszek.

L'objectif de la dernière partie de ce chapitre était de former des réseaux nanoporeux à partir de différentes molécules ayant un cœur conjugué fonctionnalisé par plusieurs entités « clip ». Les réseaux mixtes attendus n'ont pas été formés. Pour expliquer la ségrégation observée, un modèle a été établi. Ce modèle permet de connaître les conditions dans lesquelles il est possible d'obtenir un auto-assemblage fondé sur l'interaction entre les différentes molécules.



## CHAPITRE 4 : MODIFICATION DE LA GEOMETRIE DES CAVITES (EFFET LIES A LA PARITE ET FORMATION D'UN NOUVEAU RESEAU NANOPOREUX)

### Introduction

L'effet de la parité sur les propriétés des alcanes est bien connu. Ceci a motivé différents travaux concernant l'influence de la parité sur les propriétés de monocouches chimisorbées<sup>125</sup> ou physisorbées. Il a, par exemple, été montré que la parité jouait un rôle important lors de la formation de monocouches auto-assemblées sur du graphite HOPG : pour des molécules d'acides alcanoïques<sup>126</sup>, mais aussi pour des alcanols<sup>119</sup> ou certaines molécules ayant un cœur conjugué substitués par des chaînes aliphatiques périphériques<sup>127,128</sup>. Dans ce dernier cas, il a été mis en évidence que la longueur des chaînes alcanes périphériques influe sur la morphologie du réseau formé. L'effet de la parité a également été mis en évidence pour des alcanes adsorbés sur du graphite<sup>129</sup>.

En ce qui concerne l'auto-assemblage des molécules de TSB3,5, on connaît précisément les positionnements des molécules portant des chaînes aliphatiques constituées d'un nombre pair d'atomes de carbones (TSB3,5  $C_{2n}$ ) grâce au modèle détaillé dans le chapitre précédent. Or, si l'on se réfère à la Figure 41 b), il est légitime de s'interroger sur la morphologie de l'auto-assemblage des molécules portant des chaînes aliphatiques constituées d'un nombre impair d'atomes de carbones (TSB3,5  $C_{2n+1}$ ). Celles-ci vont-elles former un réseau en nid d'abeilles au paramètre de maille identique à celui des TSB3,5  $C_{2n}$  ou obtiendra-t-on une toute autre structure ?

Pour répondre à cette question, des molécules portant des chaînes périphériques comportant un nombre impair d'atomes de carbone (TSB3,5  $C_{2n+1}$ ) ont été synthétisées.

Ce chapitre montre que les effets de la parité sont divers : conditions d'obtention des réseaux en nid d'abeilles modifiées et formation d'un nouveau réseau nanoporeux. D'autre part, il sera mis en évidence que les réseaux en nid d'abeilles formés par des TSB3,5  $C_{2n+1}$  présentent des cavités de géométrie différentes de celles des réseaux formés par des TSB3,5  $C_{2n}$ . Les effets de la parité sur la géométrie des cavités sont mis en évidence par l'observation du comportement de molécules invitées utilisées comme sonde.

Lors de ces expériences, il a été constaté que l'introduction de molécules invitées dans le milieu a parfois conduit à la réorganisation de la structure.

## I. Synthèse chimique

### A. Molécules ayant des chaînes comportant un nombre impair d'atomes de carbone

On a tout d'abord synthétisé deux nouvelles molécules de TSB3,5 selon le mode opératoire classique (partie expérimentale). Les TSB3,5 C9, molécules ayant des chaînes portant 9 atomes de carbone, et les TSB3,5 C11, ayant des chaînes portant 11 atomes de carbone (Figure 68).

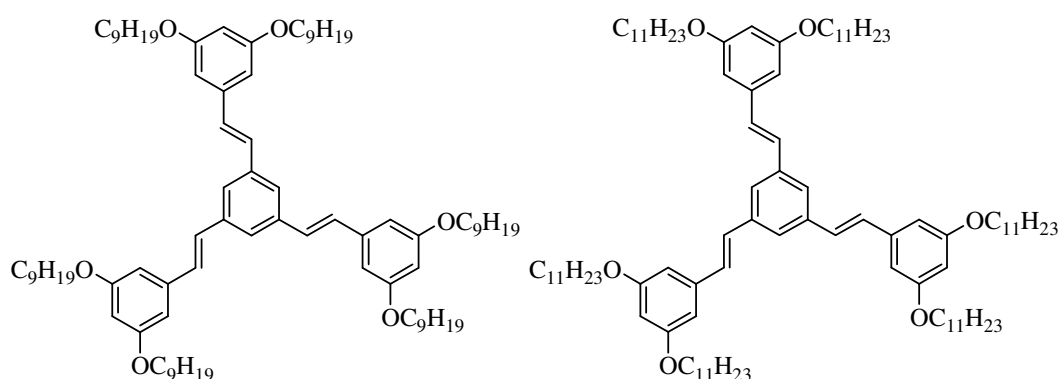


Figure 68 : A gauche : Schéma de la molécule TSB3,5 C9 ; à droite : Schéma de la molécule TSB3,5 C11.

### B. Molécules dissymétriques

Des molécules dissymétriques ont également été synthétisées. Chaque cycle aromatique périphérique de ces molécules porte deux chaînes aliphatiques de longueur différente. La molécule de TSB3,5 C8/C9 porte des chaînes C8 et C9, la molécule de TSB3,5 C9/C10 porte des chaînes C9 et C10 (Figure 69).

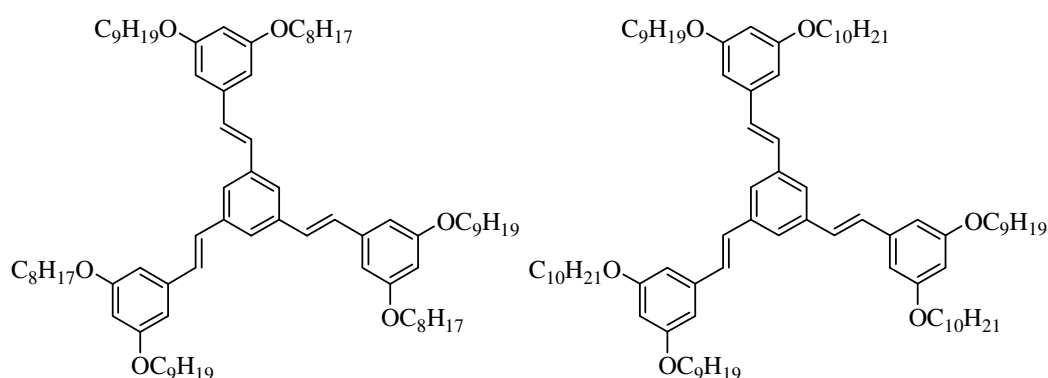


Figure 69 : A gauche : Schéma de la molécule TSB3,5 C8/C9 ; à droite : Schéma de la molécule TSB3,5 C9/C10.

La synthèse nécessite, par rapport à celle des TSB3,5 classiques, une étape supplémentaire pour la préparation de l'aldéhyde dissymétrique (partie expérimentale).

## II. Effet de la parité sur la formation de réseaux de TSB3,5

### A. Conditions d'obtention du réseau en nid d'abeilles

Rappelons tout d'abord que pour les molécules portant des chaînes constituées d'un nombre pair d'atomes de carbone, le réseau en nid d'abeilles a pu être obtenu sans difficulté pour les molécules de TSB3,5 C8 et C10, en déposant des solutions de concentration de l'ordre de  $10^{-2}$  à  $10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> sur le substrat à température ambiante. En revanche, pour obtenir exclusivement le réseau en nid d'abeilles avec les molécules de TSB3,5 C12, il a fallu modifier les conditions de dépôt (chapitre 3).

Voyons maintenant s'il est possible de former un réseau en nid d'abeilles avec des molécules de TSB3,5 portant des chaînes périphériques ayant un nombre impair d'atomes de carbone.

### 1. Molécules portant des chaînes aliphatiques ayant un nombre impair d'atomes de carbone

Pour les molécules ayant des chaînes constituées d'un nombre impair d'atomes de carbone : le réseau a été obtenu facilement pour les TSB3,5 C9 mais quelques difficultés ont dû être contournées pour les TSB3,5 C11. En effet, lors du dépôt d'une solution de concentration de l'ordre de  $10^{-2}$  à  $10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> sur le substrat à température ambiante, plusieurs domaines de différents réseaux se forment. Il faut alors se placer dans des conditions plus spécifiques (solution diluée et substrat chaud) pour obtenir un réseau en nid d'abeilles homogène.

Le Tableau 2 résume les cas évoqués ci-dessus pour les molécules symétriques.

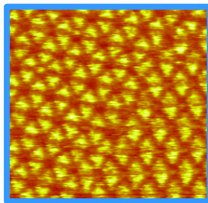
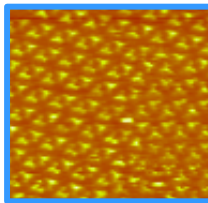
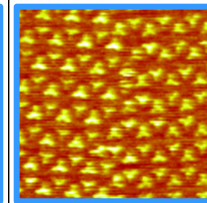
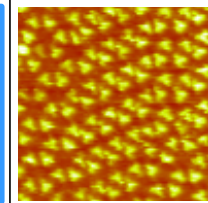
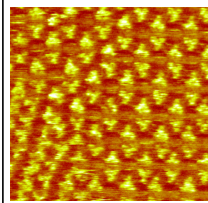
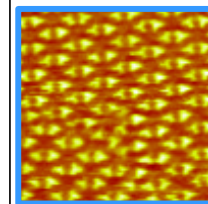
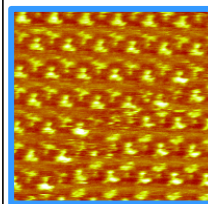
	-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	-C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	-C <sub>11</sub> H <sub>23</sub>	-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>
Conditions de dépôt classiques					
Dépôt sur surface chaude d'une solution diluée					

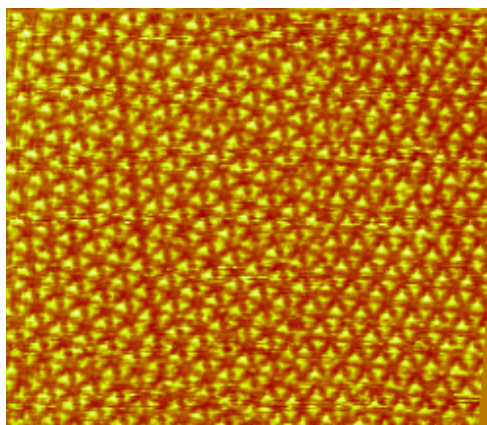
Tableau 2 : Conditions d'obtention du réseau en nid d'abeilles pour les différentes molécules étudiées. Les cadres bleus signalent lorsque l'on parvient à l'obtention exclusive du réseau en nid d'abeilles. Images STM (26 x 26 nm<sup>2</sup>).



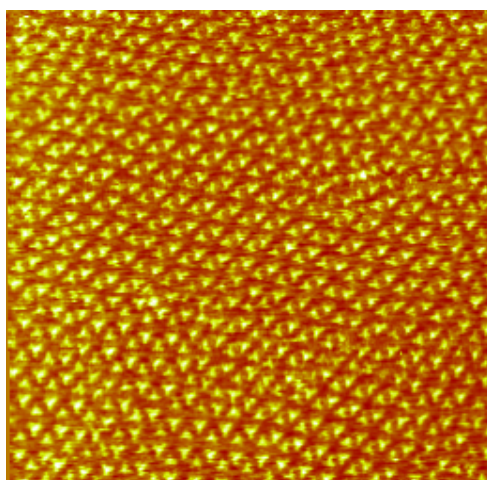
## 2. Molécules dissymétriques

En déposant des solutions de concentration de l'ordre de  $10^{-2}$  à  $10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> sur le substrat à température ambiante, on constate que :

- Les molécules de TSB3,5 C8/C9 forment un réseau en nid d'abeilles régulier (Figure 70).
- Celles de TSB3,5 C9/C10 s'arrangent de manière moins régulière (Figure 71).



**Figure 70 :** Image STM (69 x 60 nm<sup>2</sup>) du réseau en nid d'abeilles formé par des molécules de TSB3,5 C8/C9.



**Figure 71 :** Image STM (69 x 69 nm<sup>2</sup>) du réseau en nid d'abeilles formé par des molécules de TSB3,5 C9/C10.

Au vu du chapitre 2, on peut suggérer que le fait de chauffer le substrat après dépôt ou de travailler en solution légèrement diluée et/ou déposer sur un substrat chaud, permettrait probablement d'homogénéiser le réseau obtenu. L'image de la Figure 75, obtenue pour un dépôt d'une solution très diluée de TSB3,5 C9/C10 conforte cette approche puisque les réseaux observés sont bien réguliers.

## B. Caractéristiques des réseaux en nid d'abeilles obtenus

### 1. Paramètre de maille

Les réseaux en nid d'abeilles obtenus pour des molécules portant des chaînes aliphatiques, ayant un nombre pair d'atomes de carbone, ont été définis précisément par leur paramètre de maille. La position des molécules les unes par rapport aux autres, ainsi que leur position par rapport au substrat sont donc connues avec précision (chapitre 3). Rappelons que le paramètre de maille est connu avec précision, dès lors que l'on a une mesure de l'angle entre domaines énantiomères. La mesure des distances entre molécules permet de manière un peu plus approximative de désigner à quel paramètre de maille théorique correspond la structure observée.

Les paramètres de maille des réseaux de molécules, portant des chaînes aliphatiques ayant un nombre impair d'atomes de carbone (Tableau 3), et des molécules dissymétriques de TSB3,5 C8/C9 et TSB3,5 C9/C10 (Tableau 4) ont été mesurés et déterminés théoriquement.

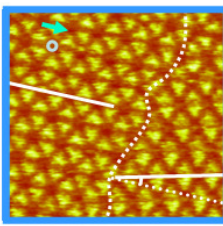
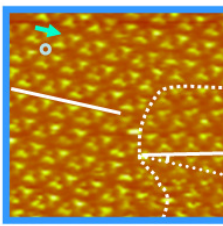
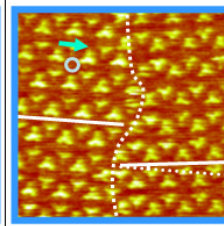
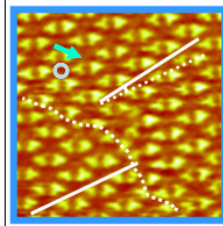
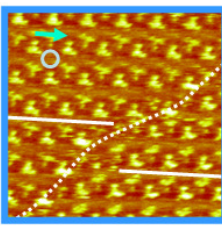
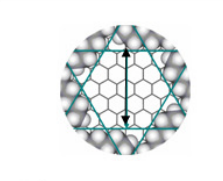
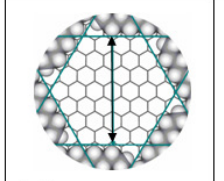
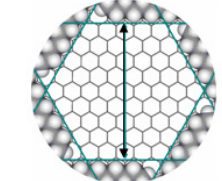
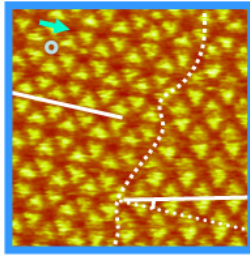
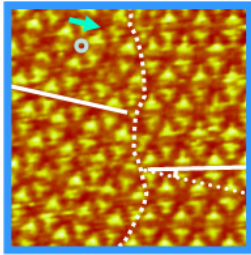
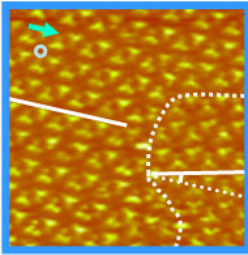
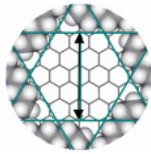
$-C_8H_{17}$	$-C_9H_{19}$	$-C_{10}H_{21}$	$-C_{11}H_{23}$	$-C_{12}H_{25}$
				
$\sqrt{199} \times \sqrt{199} 7,1^\circ$		$\sqrt{241} \times \sqrt{241} 3,2^\circ$		$\sqrt{289} \times \sqrt{289} 0,0^\circ$
$a = 3,3 \pm 0,2$ nm (3,47 nm) $2\theta = 14,1 \pm 0,4^\circ$ (14,2°)		$a = 3,9 \pm 0,2$ nm (3,82 nm) $2\theta = 6,8 \pm 0,4^\circ$ (6,4°)		$a = 4,3 \pm 0,2$ nm (4,18 nm) $2\theta = \pm 0,8^\circ$ (0,0°)
 1,1 nm		 1,5 nm		 1,9 nm

Tableau 3 : Evolution des paramètres de maille en fonction de la longueur des chaînes aliphatiques portant de 8 à 12 atomes de carbone. Ligne 2: images STM (26 x 26 nm<sup>2</sup>) montrant des domaines énantiomères imagés simultanément. Les frontières de domaines sont représentées en pointillés. Dans chaque cas, une direction est superposée à l'image et l'angle formé est représenté. Ligne 2: Relation d'épitaxie avec le graphite. Ligne 3: Paramètres de maille mesurés : distance a correspondant à la norme du vecteur unitaire du motif et angle  $2\theta$  entre domaines (entre parenthèses: valeurs théoriques). Dernière ligne : représentation des dimensions et valeurs du diamètre des cavités.

On constate que les molécules de TSB3,5  $C_{2n}$  et TSB3,5  $C_{2n+1}$  ont le même paramètre de maille pour  $n = 4$  et  $n = 5$ . Ainsi les molécules de TSB3,5 C8 et de TSB3,5 C9 forment chacune un réseau qu'il n'est pas possible de différencier par le paramètre de maille. Au vu de ce résultat, il est logique de constater que le réseau formé par les molécules dissymétriques de TSB3,5 C8/C9 présente également le même paramètre de maille.

$-C_8H_{17}$	$-C_8H_{17}/-C_9H_{19}$	$-C_9H_{19}$
		
$\sqrt{199} \times \sqrt{199} 7,1^\circ$		
$a = 3,3 \pm 0,2 \text{ nm}$ $(3,47 \text{ nm})$ $2\theta = 14,1 \pm 0,4^\circ$ $(14,2^\circ)$		
 1,1 nm		

**Tableau 4 :** Evolution des paramètres de maille en fonction de la longueur des chaînes aliphatiques pour les molécules de TSB3,5 C8, C8/C9 et C9. Ligne 2: images STM ( $26 \times 26 \text{ nm}^2$ ) montrant des domaines énantiomères imagés simultanément. Les frontières de domaines sont représentées en pointillés. Dans chaque cas, une direction est superposée à l'image et l'angle formé est représenté. Ligne 2: Relation d'épitaxie avec le graphite. Ligne 3: Paramètres de maille mesurés : distance  $a$  correspondant à la norme du vecteur unitaire du motif et angle  $2\theta$  entre domaines (entre parenthèses: valeurs théoriques). Dernière ligne : représentation de la dimension et valeur du diamètre des cavités.

Pour les TSB3,5 C9/C10, le réseau en nid d'abeilles régulier, obtenu en déposant une solution diluée, présente un paramètre de maille identique à celui du réseau en nid d'abeilles de TSB3,5 C10.

## 2. Interdigitation des chaînes et géométrie des cavités

En dépit du fait que les molécules soient positionnées de la même manière les unes par rapport aux autres dans les réseaux de TSB3,5  $C_{2n}$  et TSB3,5  $C_{2n+1}$  pour  $n = 4$  et  $n = 5$ , les

réseaux formés ne sont pas tout à fait identiques, à cause de la longueur des chaînes périphériques qui diffère pour chaque cas.

Ceci s'illustre, par exemple, par des conditions d'obtention différentes pour les réseaux de TSB3,5 C10 et de TSB3,5 C11, ayant pourtant le même paramètre de maille.

Entre réseaux de TSB3,5  $C_{2n}$  et TSB3,5  $C_{2n+1}$ , on constate que l'énergie liée au « clip » (représenté sur la Figure 72 pour les TSB3,5 C8 et TSB3,5 C9) et la géométrie des cavités (Figure 73) ne sont pas équivalentes.

En effet, si l'on considère uniquement le « clip », on constate que celui-ci devrait être plus stable dans les cas où les molécules ont des chaînes ayant un nombre impair de carbone, que dans le cas où les molécules ont des chaînes ayant un nombre pair de carbone. On voit sur la Figure 72 que dans le cas « impair », le nombre de groupements méthylènes est plus important, ce qui augmente l'énergie stabilisatrice liée à l'adsorption épitaxiale (de 64 meV par groupement méthylène<sup>33</sup>) et l'énergie de cristallisation 2D liée à l'interaction inter-chaînes (évaluée à environ 20-25 meV par paire de groupements méthylènes en regard l'un de l'autre<sup>34</sup>).

En revanche, si l'on s'intéresse aux cavités, on découvre une source d'instabilité pour les structures en nid d'abeilles formées par des molécule de type TSB3,5  $C_{2n+1}$ . Des calculs géométriques prenant en compte les rayons de van der Waals ont pu mettre en évidence une gêne stérique, déjà présente dans les cas pairs mais amplifiée dans les cas impairs, qui ne permet pas aux chaînes aliphatiques qui bordent la cavité de se positionner complètement en épitaxie (Figure 73). Ceci obligerait les extrémités des chaînes soit à se décoller de la surface de graphite, soit à se couder à l'intérieur de la cavité, invalidant la représentation de la Figure 73 qui reste critiquable dans la mesure où elle ne correspond qu'à une vision statique d'un système en réalité dynamique.

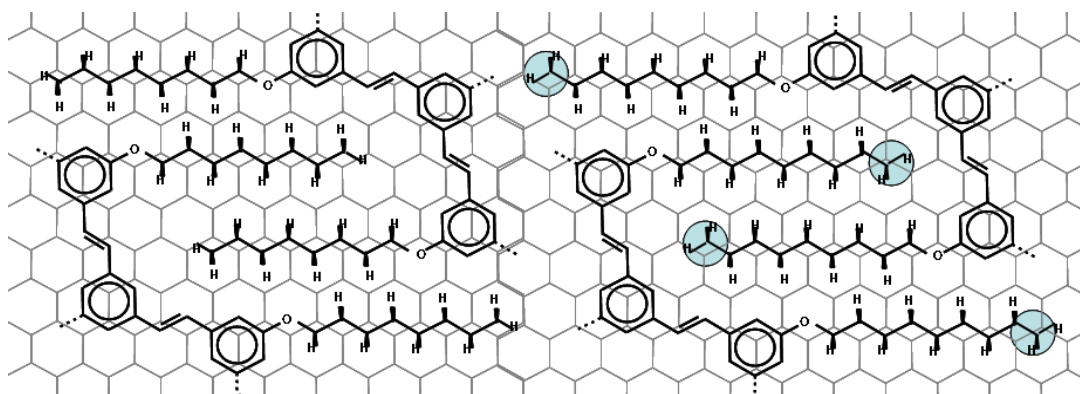


Figure 72 : Schéma représentant le « clip » formé par des molécules de TSB3,5 C8 (à gauche) et par des molécules de TSB3,5 C9 (à droite). On constate que le nombre de groupements méthylènes en épitaxie sur le graphite est plus important dans le cas des TSB3,5 C9. De même, le nombre de groupements méthylènes en regard l'un de l'autre est plus élevé dans le cas des TSB3,5 C9 que dans le cas des TSB3,5 C8.

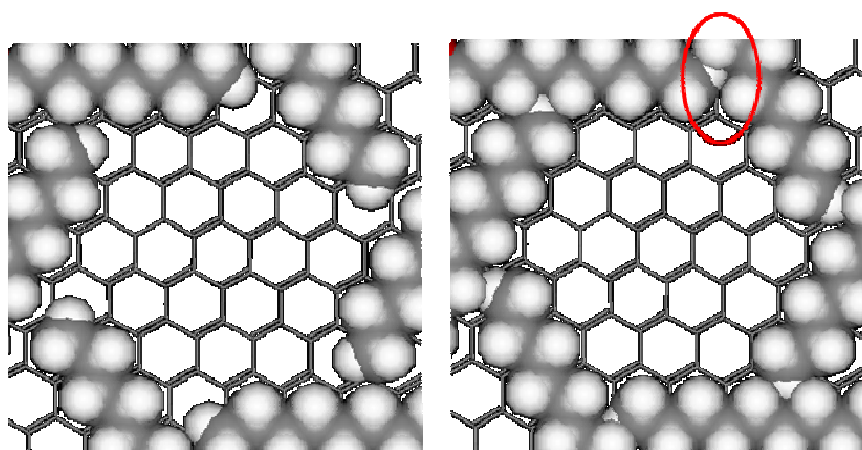


Figure 73 : Schéma représentant une vision statique des cavités formées par des molécules de TSB3,5 C8 (à gauche) et par des molécules de TSB3,5 C9 (à droite). On constate que les chaînes aliphatiques, représentées en prenant en compte les rayons de van der Waals des atomes qui les constituent, occasionnent une gêne stérique marquée dans le cas des TSB3,5 C9.

### ***C. Observation d'un nouveau réseau : réseau II***

Lors du dépôt d'une solution diluée de TSB3,5 C11, un nouveau réseau -appelé réseau II- a été observé. Il est moins dense que le réseau en nid d'abeilles (Figure 74).



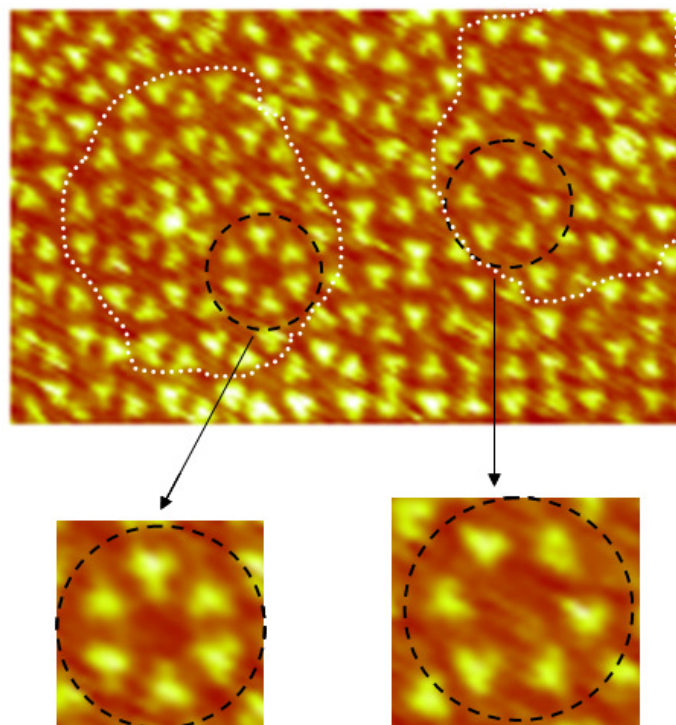


Figure 74 : Image STM ( $42 \times 26 \text{ nm}^2$ ) obtenue lors du dépôt d'une solution diluée de TSB3,5 C11. Les pointillés blancs délimitent deux domaines, l'un constitué d'un réseau en nid d'abeilles (à gauche), l'autre constitué d'un autre réseau moins dense, le réseau II (à droite). Un agrandissement de l'image correspondant à un motif de chaque réseau est proposé en bas.

On retrouve les deux types de réseau lors du dépôt d'une solution très diluée de TSB3,5 C9/C10 (Figure 75).

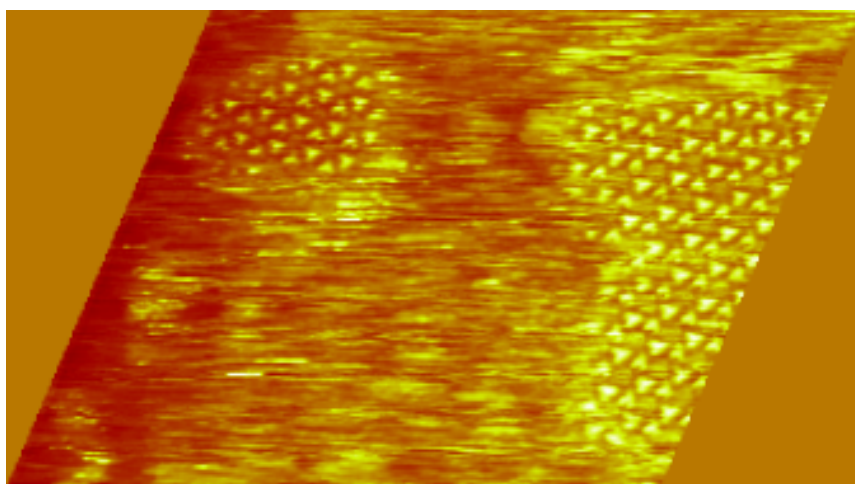
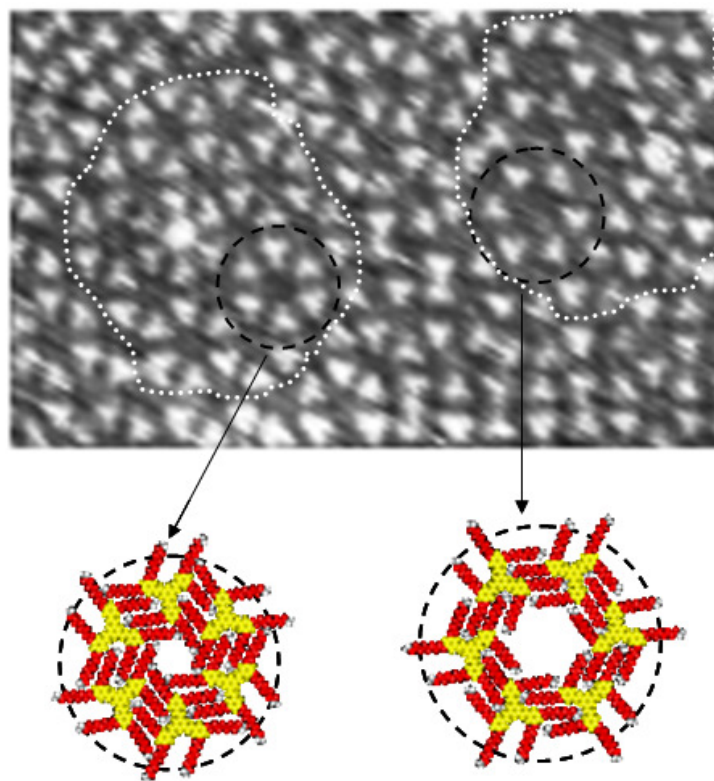


Figure 75 : Image STM ( $73 \times 37 \text{ nm}^2$ ) obtenue lors du dépôt sur HOPG d'une solution très diluée de TSB3,5 C9/C10 dans du phényloctane. On observe deux domaines de structure différente : à gauche c'est un réseau en nid d'abeilles et à droite le réseau II.

## 1. Caractéristiques cristallographiques du réseau II

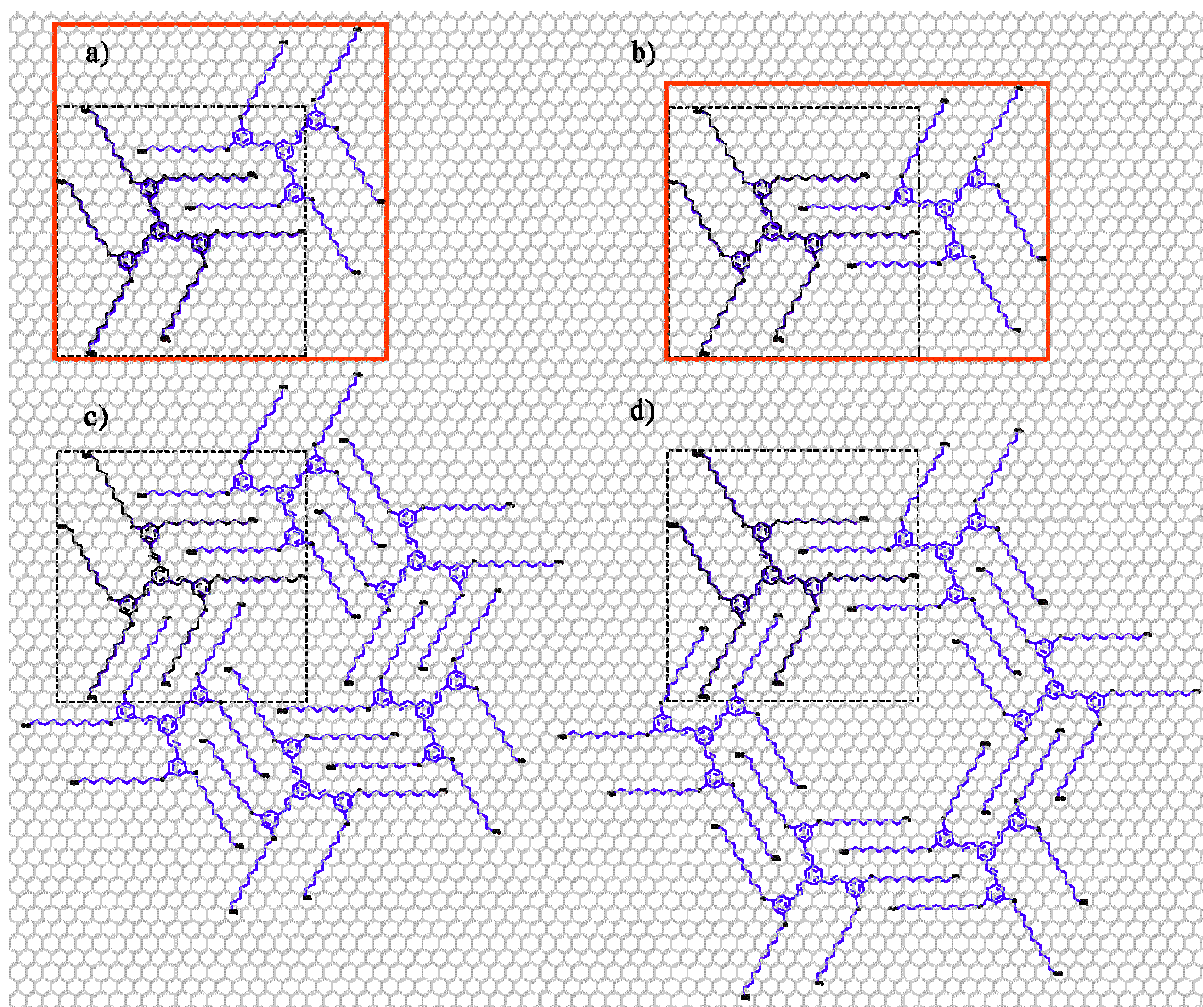
La gêne stérique évoquée ci-dessus explique peut-être la formation du réseau II observé dans différents cas (II.C ci-dessus, en page 101).

Dans le cas d'une solution de TSB3,5 C11 très diluée (Figure 76), on a pu constater sur les images que ce réseau est moins dense de l'ordre de 30% que le réseau en nid d'abeilles.



**Figure 76 :** Image STM ( $42 \times 26 \text{ nm}^2$ ) obtenue lors du dépôt d'une solution diluée de TSB3,5 C11. Les pointillés délimitent deux domaines, l'un constitué d'un réseau en nid d'abeilles (à gauche), l'autre constitué du réseau II (à droite). Pour chacun des domaines, le modèle du réseau qui le constitue a été représenté sous l'image.

Ce réseau est, comme le réseau en nid d'abeilles, fondé sur des interactions inter-moléculaires de type « clip », c'est-à-dire qu'il y a interdigitation des chaînes périphériques, elles-mêmes en épitaxie sur le graphite (Figure 77).



**Figure 77 : a) Modèle du clip sur lequel est fondée la structure représentée en c) du réseau en nid d'abeilles. b) Modèle du clip sur lequel est fondée la structure représentée en d) du réseau II.**

De manière théorique, on a pu comme dans le cas du réseau en nid d'abeilles (chapitre 3), prévoir le paramètre de maille théorique du réseau II pour les molécules de TSB3,5 selon la longueur de leurs chaînes périphériques (Tableau 5).



Nombre de carbones par chaîne aliphatique	Paramètre de maille	
	Réseau nid d'abeilles	Réseau II
6	$P(\sqrt{163} \times \sqrt{163} R11,7)$	$P(\sqrt{223} \times \sqrt{223} R20,4)$
7	$P(\sqrt{163} \times \sqrt{163} R11,7)$	$P(\sqrt{223} \times \sqrt{223} R20,4)$
8	$P(\sqrt{199} \times \sqrt{199} R7,1)$	$P(\sqrt{277} \times \sqrt{277} R21,4)$
9	$P(\sqrt{199} \times \sqrt{199} R7,1)$	$P(\sqrt{277} \times \sqrt{277} R21,4)$
10	$P(\sqrt{241} \times \sqrt{241} R3,2)$	$P(\sqrt{337} \times \sqrt{337} R22,2)$
11	$P(\sqrt{241} \times \sqrt{241} R3,2)$	$P(\sqrt{337} \times \sqrt{337} R22,2)$
12	$P(\sqrt{289} \times \sqrt{289})$	$P(\sqrt{403} \times \sqrt{403} R22,8)$
13	$P(\sqrt{289} \times \sqrt{289})$	$P(\sqrt{403} \times \sqrt{403} R22,8)$
14	$P(\sqrt{343} \times \sqrt{343} R2,7)$	$P(\sqrt{475} \times \sqrt{475} R23,4)$

**Tableau 5 : Paramètres de maille théoriques des deux réseaux nanoporeux (réseau en nid d'abeilles et réseau II) formés par des molécules de TSB3,5 symétriques en fonction de la longueur des chaînes aliphatiques de la molécule.**

Dans le cas des TSB3,5 C11, lorsque la concentration en molécules devient faible, on constate que le système adopte le réseau II moins dense, mais plus stable que le réseau en nid d'abeilles. Ceci renforce l'idée que le réseau impair est en situation de frustration au niveau des cavités, à cause de la gêne stérique liée aux chaînes qui bordent l'intérieur des cavités.

## 2. Cas des molécules TSB3,5 C9/C10

Le réseau II a été observé lors du dépôt d'une solution très diluée de TSB3,5 C9/C10 (Figure 75). Rappelons que le réseau en nid d'abeilles formé possède un paramètre de maille correspondant à celui du réseau TSB3,5 C10. En revanche, d'après les mesures effectuées sur les images, les domaines de réseau II ont un paramètre de maille correspondant à celui théoriquement prévu pour les TSB3,5 C8 (Figure 78).

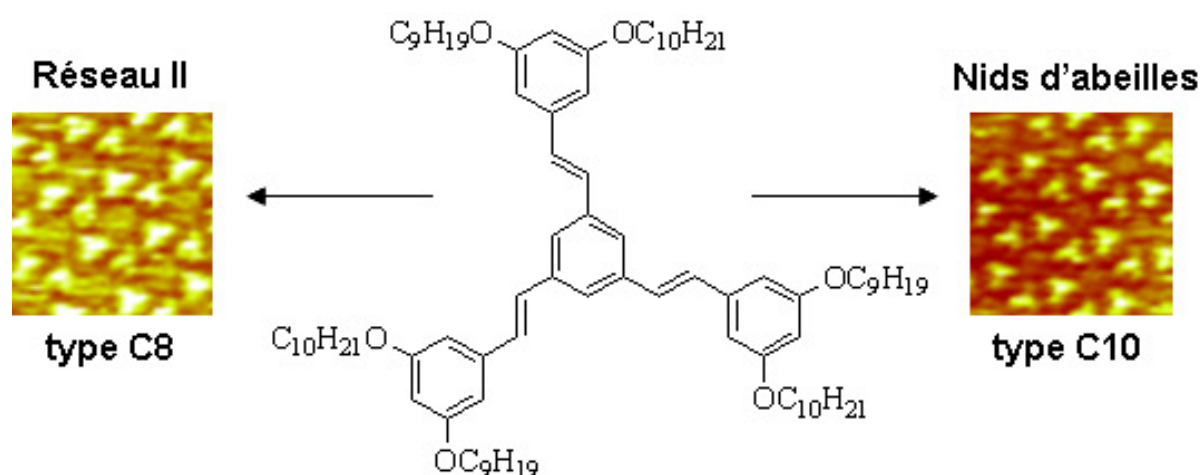


Figure 78 : Schéma rappelant que les molécules de TSB3,5 C9/C10 forment un réseau en nid d'abeilles ayant un paramètre de maille correspondant à celui des TSB3,5 C10 et un réseau II ayant un paramètre de maille correspondant à celui des TSB3,5 C8. Les images STM sont extraites de la Figure 75.

Si l'on considère le réseau en nid d'abeilles, il est logique que celui formé par les TSB3,5 C9/C10 corresponde à celui formé par les TSB3,5 C10 et non au réseau type C8. En effet, il faudrait dans ce dernier cas que les chaînes les plus longues (C10) se positionnent à l'intérieur de la cavité, ce qui serait défavorable pour le système.

En ce qui concerne le réseau II, on constate que les molécules de TSB3,5 C9/C10 peuvent former le réseau ayant un paramètre de maille correspondant à celui du réseau C10 ou le réseau ayant un paramètre de maille correspondant au réseau C8. Ce dernier cas n'est envisageable que si les chaînes les plus longues bordent l'intérieur des cavités, ce qui permet aux molécules de se positionner l'une par rapport à l'autre à une distance identique à celle que les molécules adoptent lorsqu'elles forment un « clip » type C8.

### III. Ajout de molécules invitées

L'adsorption de molécules invitées au sein d'une matrice hôte à base de molécules de TSB3,5 peut être visualisée par microscopie à effet tunnel<sup>86</sup>. Il est même possible d'étudier le comportement dynamique des molécules invitées<sup>85</sup>. L'aspect de ces dernières, une fois adsorbées au sein des cavités, renseigne sur certaines caractéristiques des pores (dimensions, géométrie, régularité)<sup>80</sup>.

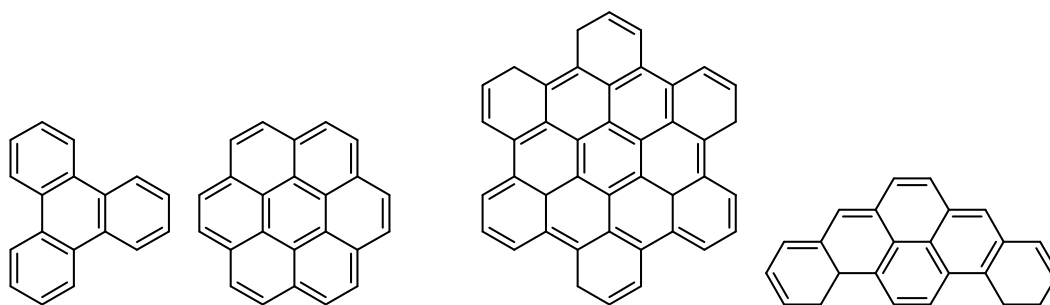
Pour mettre en évidence les différences de géométrie des cavités, dans les cas de molécules portant des chaînes ayant un nombre pair ou impair d'atomes de carbone, nous avons comparé le comportement des molécules invitées vis-à-vis des réseaux en nid d'abeilles formés et les phénomènes consécutifs à l'introduction de diverses molécules invitées dans chaque milieu.

#### A. Matériel et méthode

##### 1. Molécules invitées

Les différentes molécules invitées testées sont : le triphénylène, le coronène, l'hexabenzocoronène (HBC) et le benzopentaphène (BPP) (Figure 79).

Toutes sont commerciales (Aldrich, pureté minimum 98%) à l'exception de l'hexabenzocoronène (HBC) synthétisé par l'équipe d'André-Jean Attias suivant la procédure décrite par Grimsdale et al.<sup>130</sup>. Ces molécules sont peu solubles dans les solvants organiques utilisés.



**Figure 79 : Représentation des molécules invitées testées dans le cadre de ce travail (de gauche à droite : triphénylène, coronène, HBC, BPP).**

Les images sont réalisées à l'interface liquide-HOPG, avec comme solvant le phényloctane. On forme et image l'auto-assemblage de TSB3,5 avant d'ajouter une goutte de solution contenant les molécules invitées.

## 2. Dynamique

La dynamique de molécules invitées de coronène a été comparée dans les réseaux formés par les TSB3,5 C10 et les TSB3,5 C11.

Le temps de résidence moyen des molécules de coronène dans les cavités TSB3,5 C10 avait été évalué<sup>80,85</sup>. La même méthode a été reprise pour les TSB3,5 C11.

Les images ont été réalisées de la manière suivante :

- Clivage de l'échantillon de graphite HOPG, immédiatement placé sous le microscope à effet tunnel (STM).
- Ajout d'une goutte d'une solution de phényloctane contenant des molécules de TSB3,5 C10 solubilisées.
- Vérification par microscopie à effet tunnel que le dépôt ne comporte que des domaines organisés en nid d'abeilles, et que toutes les cavités sont vides.
- Ajout d'une goutte de phényloctane contenant les molécules invitées choisies. Attention, afin de pouvoir étudier le saut de molécules invitées de cavité en cavité, il est impératif de ne pas remplir l'ensemble des cavités. La concentration en molécules invitées de la solution doit être suffisamment faible.
- Observation des modifications obtenues dans des conditions d'imagerie adaptées : en particulier, la vitesse de balayage.

### ***B. Utilisation de molécules invitées pour sonder les propriétés des réseaux en nid d'abeilles***

#### **1. Sélectivité géométrique**

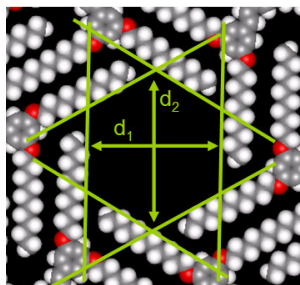
Les matrices en nid d'abeilles obtenues lors du dépôt de diverses molécules de TSB3,5 compartimentent la surface. La possibilité pour des molécules invitées de venir s'inclure dans les cavités formées implique leur complémentarité sous plusieurs aspects, en particulier dimension et géométrie.

Les cavités semblent être de géométries différentes selon que le réseau est constitué de molécules ayant des chaînes avec un nombre pair ou impair de carbones. Le comportement du tamis a été étudié pour des molécules ayant différentes longueurs de chaînes, donc pour des cavités de dimension et de géométrie variables.

##### **a) Molécules ayant des chaînes avec un nombre pair de carbones**

Il a été montré précédemment qu'il était possible, en modifiant la longueur des chaînes aliphatiques des molécules de la famille des TSB3,5, de modifier de manière contrôlée les

dimensions des réseaux en nid d'abeilles obtenus. Ceci est particulièrement intéressant car on obtient une large gamme de cavités de tailles différentes et de géométrie hexagonale. On prend comme dimension de référence, celle de la diagonale de l'hexagone calculée en prenant en compte les rayons de van der Waals, notée  $d_2$  sur la Figure 80.



	6	8	10	12	14
	Carbones/ chaîne	Carbones/ chaîne	Carbones/ chaîne	Carbones/ chaîne	Carbones/ chaîne
$d_1$ (nm)	0,62	1,05	1,47	1,89	2,32
$d_2$ (nm)	0,75	1,39	1,88	2,37	2,86

Figure 80 : Tailles des cavités obtenues pour les réseaux en nid d'abeilles de TSB3,5 C6 à C14 en prenant en compte les rayons de van der Waals des atomes (adapté d'après<sup>80</sup>).

Les dimensions de l'hexagone définissent la taille maximale des molécules pouvant s'inclure dans les cavités. Ceci a été confirmé par les résultats présentés dans le Tableau 6, provenant à la fois de la thèse de G. Schull<sup>80</sup> et d'essais complémentaires.


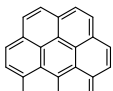
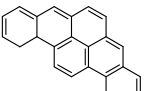
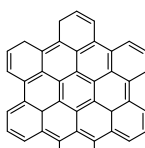
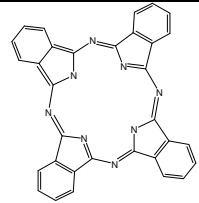
	 Triphénylène	 Coronène	 BPP	 HBC	 Phthalocyanine
TSB3,5 C14				√	
TSB3,5 C12		√	√	√	√
TSB3,5 C10		√	√	√	√
TSB3,5 C8	√	√			
TSB3,5 C6		x			

Tableau 6 : Récapitulatif indiquant quelles molécules invitées ont été observées (√) ou non (x) au sein des cavités des réseaux en nid d'abeilles formés par des molécules ayant des chaînes avec un nombre pair d'atomes de carbone.

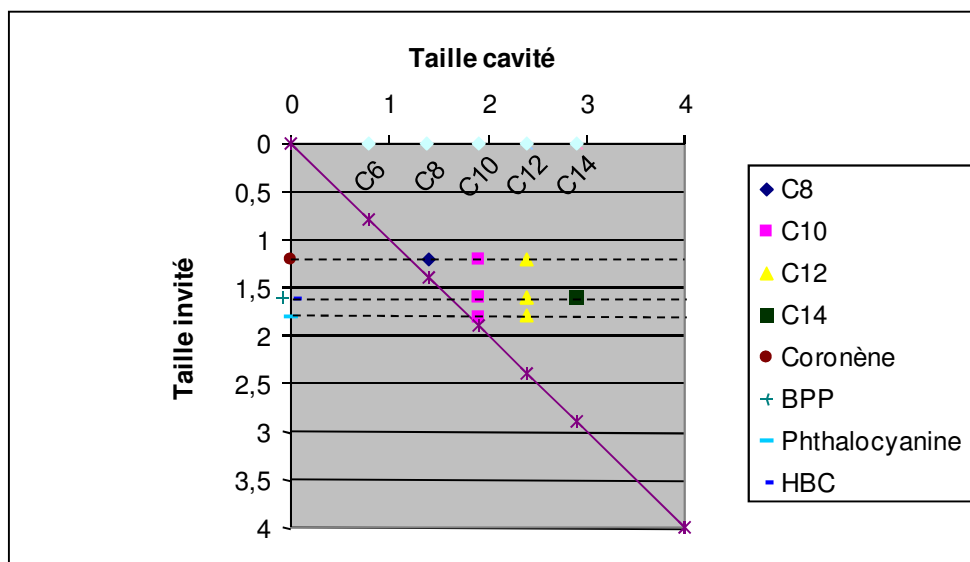
Pour les molécules invitées, on prendra comme dimension de référence, celle de la diagonale de l'hexagone dans lequel est inscrite la molécule, notée  $D$  sur le Tableau 7.

Molécule	$D$ (nm)
Triphénylène	1,2
Coronène	1,2
BPP	1,6
HBC	1,6
Phthalocyanine	1,8

Tableau 7 : Longueur  $D$  de la diagonale de l'hexagone dans lequel est inscrite chaque molécule.

Le graphique de la Figure 81 utilise les valeurs ci-dessus pour permettre de visualiser aisément quelles molécules peuvent ou non entrer dans les différentes cavités. Les points sur le graphique correspondent aux situations testées et présentées dans le Tableau 6. Cependant, ce graphique ne fait pas apparaître les cas testés où la molécule invitée ne se positionne pas dans les cavités du réseau comme dans le cas du coronène qui ne se place pas dans les cavités du réseau nid d'abeilles de TSB3,5 C6. D'autre part, les couples HBC/BPP et triphénylène/coronène sont inscrits dans un hexagone de dimension D identique et par conséquent se superposent sur le graphique.

Ce graphique permet de mettre en évidence que la condition  $d_2 > D$  doit être vérifiée pour que la molécule invitée se positionne dans les cavités du réseau, c'est-à-dire que la molécule invitée doit être inscrite dans un hexagone de dimension inférieure à celle de l'hexagone délimitant la cavité.



**Figure 81 : Graphique montrant les cas testés où les molécules invitées telles que coronène, HBC, BPP et phthalocyanine se positionnent dans les cavités des réseaux formés par les molécules de TSB3,5 ayant des longueurs de chaînes comportant 6, 8, 10, 12 ou 14 carbones.**

### **b) Molécules ayant des chaînes avec un nombre impair de carbones**

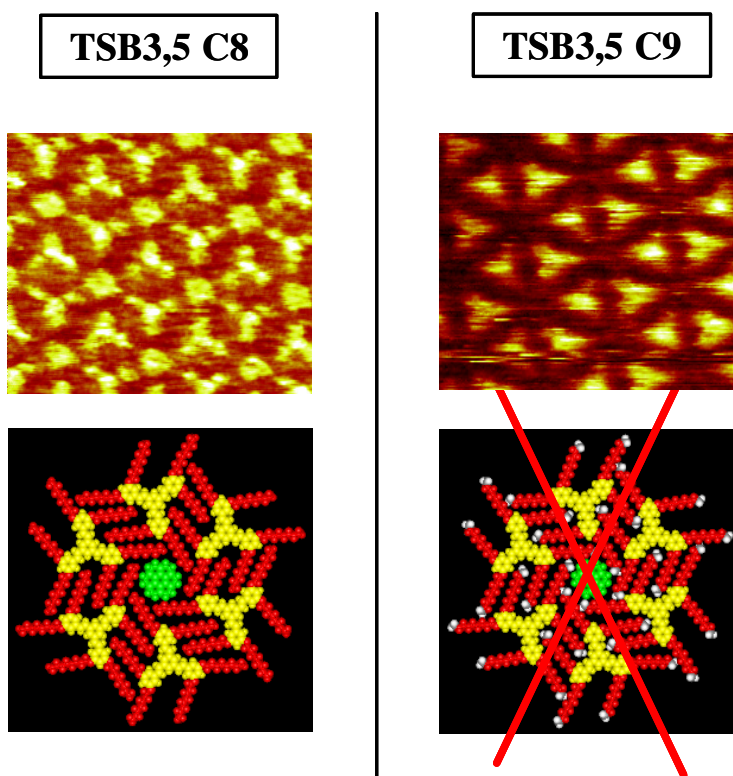
Nous avons vu que les réseaux obtenus pour les molécules de TSB3,5 C8 et TSB3,5 C9 d'une part, TSB3,5 C10 et TSB3,5 C11 d'autre part, ont les mêmes paramètres de maille. On en déduit que la taille des cavités des réseaux formés par les molécules ayant des chaînes au nombre pair de carbones et celle des cavités des réseaux formés pour des molécules ayant des chaînes avec un nombre impair de carbones sont très proches.

Néanmoins, suite à une gêne stérique, les chaînes ayant un nombre impair d'atomes de carbone ne pouvaient pas se positionner à l'intérieur des cavités rigoureusement de la même manière que les chaînes ayant un nombre pair de carbones. En conséquence, la géométrie des cavités diffère légèrement dans chaque cas. Une expérience simple a permis de mettre en évidence ce phénomène.

### ***(1) Cas du coronène dans un réseau de TSB3,5 C9***

Rappelons que lorsque l'on introduit des molécules de coronène dans le réseau en nid d'abeilles formé par les TSB3,5 C8, les molécules invitées se positionnent dans les cavités<sup>80</sup>.

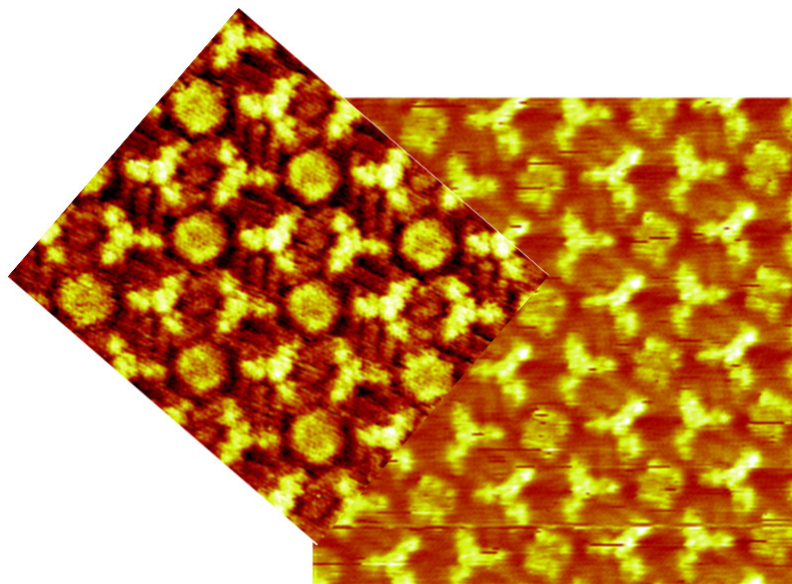
En revanche, les molécules de coronène ne se placent pas dans les cavités du réseau en nid d'abeilles formés par les molécules de TSB3,5 C9. La présence d'un groupement méthylène supplémentaire dans le cas des chaînes impaires induit donc bien une modification du contour des cavités.



**Figure 82 :** Images STM ( $12 \times 10 \text{ nm}^2$ ) obtenues pour des molécules de TB3,5 C8 (à gauche) et de TSB3,5 C9 (à droite), en présence de coronène. Les modèles (en bas) insistent sur le fait que les molécules de coronène se positionnent dans les cavités du réseau de TSB3,5 C8, mais pas dans celles du réseau de TSB3,5 C9, bien que le paramètre de maille des deux réseaux soit identique. Cette différence est liée à la présence d'un groupement méthyl supplémentaire à l'extrémité des chaînes bordant la cavité dans le cas des TSB3,5 C9.

## ***(2) Cas du HBC dans des réseaux de TSB3,5 C10 et de TSB3,5 C11***

Une autre expérience a été réalisée avec les réseaux TSB3,5 C10 et TSB3,5 C11. La molécule de HBC se positionne dans les deux types de cavités, mais apparaît différemment dans chaque cas (Figure 83) traduisant des comportements dynamiques intra-cavité distincts, commentés plus en détails dans le paragraphe III.B.2.b) page 115.



**Figure 83 : Images STM obtenues lors d'un dépôt de molécules de HBC au sein d'un réseau hôte formé de molécules de TSB3,5 C10 (à gauche) et de molécules de TSB3,5 C11 (à droite, 14 x 14 nm<sup>2</sup>). Les molécules invitées apparaissent différemment dans chaque réseau, traduisant un comportement dynamique différent.**

### **c) Molécule dissymétrique (TSB3,5 C8/C9)**

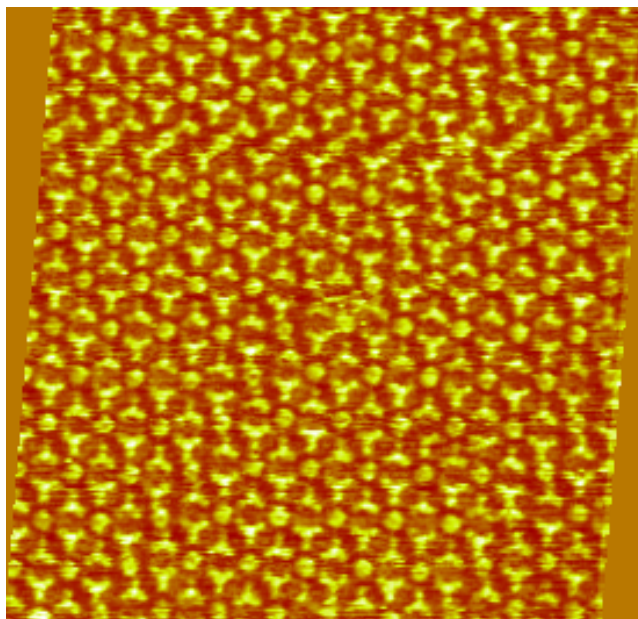
Les TSB3,5 C8/C9 déposées seules forment un réseau type TSB3,5 C8 identifié d'après son paramètre de maille (cf II.B). Il est néanmoins impossible de dire comment se répartissent les chaînes paires et impaires au sein du réseau et d'évaluer si les cavités sont équivalentes.

Le coronène est choisi comme molécule sonde puisque son comportement est différent dans les réseaux TSB3,5 C8 et TSB3,5 C9 : il se positionne dans les cavités du premier, mais pas dans celles du second.

Les résultats montrent que, dans le réseau TSB3,5 C8/C9, deux régimes sont à considérer :

- lorsque le coronène est en excès par rapport au nombre de cavités, celui-ci se place dans toutes les cavités disponibles (Figure 84),





**Figure 84 : Image STM ( $54 \times 51 \text{ nm}^2$ ) obtenue lors de l'introduction de coronène en excès dans le réseau formé par des molécules de TSB3,5 C8/C9.**

- lorsque le coronène est en sous-stoechiométrie par rapport au nombre de cavités, le système est en constante évolution dans le temps. Nous en reparleront lors des études dynamiques (cf. paragraphe suivant).

#### **d) Conclusion concernant la géométrie des cavités**

L'hypothèse a été émise que les cavités impaires sont plus petites que les cavités paires de même paramètre de maille, à cause des chaînes plus longues qui bordent la cavité et qui doivent s'arranger de sorte à minimiser la gêne stérique, encombrant probablement la cavité.

L'ajout de molécules invitées semble un bon moyen de confirmer la différence entre cavités paires et impaires. En effet, le comportement des molécules invitées s'est révélé différent dans les cas pairs et impairs.

- D'un point de vue statique : comme dans le cas des molécules de coronène qui se positionnent dans les cavités du réseau de TSB3,5 C8 mais pas dans celui formé par les TSB3,5 C9. Dans ce dernier cas, s'ajoute le phénomène de réorganisation qui forme le réseau II accommodant les molécules de coronène.
- D'un point de vue dynamique : comme dans le cas des molécules de HBC qui apparaissent différemment dans les réseaux de TSB3,5 C10 et de TSB3,5 C11, ce qui indique qu'ils ont probablement un comportement dynamique différent (III.B.2.b) ci-dessous, en page 115).

Dans le cas mixte C8/C9, lors de l'ajout de coronène en excès, ces molécules invitées se positionnent dans toutes les cavités du réseau de paramètre de maille de type TSB3,5 C8.

Cela indique que les cavités sont du type de celles obtenues dans le cas des molécules de TSB3,5 C8 et pas TSB3,5 C9. On peut penser que les molécules invitées forcent les chaînes impaires (plus longues que les paires) à se positionner à l'intérieur du « clip » pour former des cavités les plus grandes possibles, c'est-à-dire bordées de chaînes paires. Cette discussion est complétée ci-dessous par des considérations dynamiques.

## **2. Dynamique des molécules invitées**

Les travaux réalisés dans le cadre de la thèse de G. Schull<sup>80</sup> avaient permis de mettre en évidence la mobilité des molécules invitées dans les réseaux en nid d'abeilles de TSB3,5.

Cette mobilité peut-être de différente nature :

- Inter-cavité (diffusion de molécules invitées au cœur de la matrice) ou
- Intra-cavité (rotation de la molécule au sein de la cavité).

Notre travail utilise ces résultats et les compare à ceux obtenus pour des matrices formées de molécules ayant des chaînes comportant un nombre impair de carbones, dans le but de mettre en évidence des différences de comportement liées à l'effet de la parité de chaînes.

### **a) Diffusion**

Certaines des caractéristiques du processus de diffusion des molécules invitées au cœur des matrices de TSB3,5 ont été mises en évidence par G. Schull<sup>80</sup>.

- Processus Markovien
- Processus de surface
- Processus thermiquement activé

Il a également été souligné une probable influence des chaînes aliphatiques dans le mécanisme de saut de cavité en cavité des molécules invitées et l'étude a conclu que les zones d'interdigitation des chaînes aliphatiques pouvaient être interprétées comme des « canaux », empruntés par les molécules invitées lors de leurs trajets inter-cavités.

On a comparé la dynamique inter-cavité de molécules de coronène dans un réseau pair et dans le réseau impair ayant le même paramètre de maille. Dans ce cas, les cavités et des « canaux » différents des deux réseaux sont différents.

Les images réalisées lors de la diffusion de molécules de coronène au sein d'une matrice de TSB3,5 C11 montrent, comme dans le cas d'une matrice de TSB3,5 C10, des cavités successivement vides (stries sombres), puis occupées par des molécules de coronène (stries

claires) car les conditions d'imagerie sont adaptées afin que le temps de résidence moyen des molécules soit inférieur au temps nécessaire pour imager la totalité de la cavité.

La « largeur » des stries claires correspond au temps de présence des molécules au sein des cavités, alors que la « largeur » des stries sombres correspond au temps où les cavités restent inoccupées. On peut réaliser un diagramme représentant la courbe de décroissance de la présence des molécules au sein des cavités. Le fait que celle-ci suive une loi exponentielle nous renseigne sur la nature du processus d'apparition et de disparition des molécules. Dans le cas des TSB3,5 C11, comme pour les TSB3,5 C10, il s'agit d'un processus Markovien, ce qui signifie qu'il n'y a pas corrélation entre les différents événements successifs. De plus, la constante de temps  $\tau$  de cette exponentielle correspond au temps de résidence moyen des molécules dans les cavités.

Le temps de résidence moyen des molécules de coronène dans les cavités TSB3,5 C10 à 12°C est très différent de celui des TSB3,5 C11. (Respectivement 560 ms et 111 ms).

Une interprétation possible pour cette différence est que les « canaux » soient plus instables dans le cas C11 à cause d'un plus grand désordre lié à la gêne stérique (mentionnée précédemment) et à l'occupation partielle de la cavité par les chaînes. La molécule invitée serait déstabilisée, et le puits de potentiel moins élevé dans le cas impair que dans le cas pair, ce qui expliquerait les sauts plus lents dans ce dernier cas.

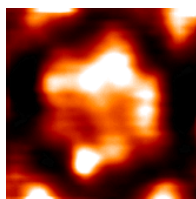
Comprendre les paramètres régulant la vitesse de diffusion des molécules invitées, grâce à la détermination du coefficient de diffusion de molécules invitées dans différentes matrices et à une température donnée, est important pour former une matrice présentant les propriétés dynamiques désirées.

### **b) Rotation**

Il a été mis en évidence une différence de comportement des molécules de HBC en excès au sein des matrices TSB3,5 C10 et TSB3,5 C11 par comparaison des images obtenues (Figure 83).

Dans le cas des TSB3,5 C10, les molécules de HBC apparaissent comme des halos brillants, homogènes, ce qui laisse penser que les HBC sont en rotation au sein des cavités.

Dans le cas des TSB3,5 C11, le HBC apparaît de manière bien moins homogène, sous forme de points lumineux. Un traitement de l'image par corrélation croisée a permis de faire ressortir cet aspect (Figure 85) qui indiquerait que, dans ce cas, la molécule de HBC se trouve bloquée.



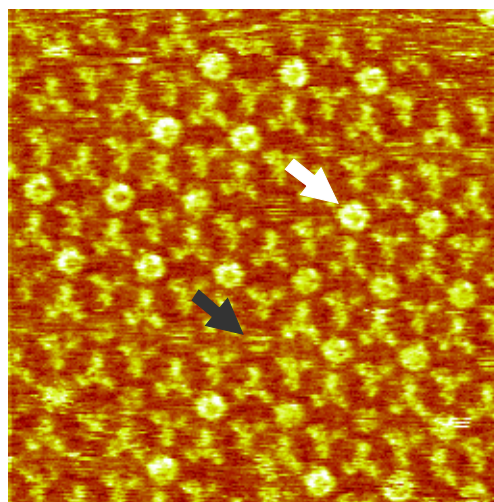
**Figure 85 :** Corrélation croisée réalisée à partir de l'image STM d'un dépôt de molécules de HBC au sein d'un réseau en nid d'abeilles de molécules de TSB3,5 C11, montrant une image moyenne de la molécule de HBC au sein du réseau de TSB3,5 C11. L'image STM utilisée est celle présentée dans la Figure 83.

Ce phénomène a déjà été observé par Guillaume Schull<sup>80</sup> pour des molécules de phthalocyanine bloquées dans les cavités déformées d'un réseau de TSB3,5.

### **c) Cas des molécules de coronène en sous stoechiométrie dans le réseau TSB3,5 C8/C9**

Les molécules de TSB3,5 C8/C9 forment un réseau de paramètre de maille identique à celui du réseau formé par les TSB3,5 C8. Lorsque le réseau en nid d'abeilles de TSB3,5 C8 /C9 est formé et qu'on introduit dans le milieu une solution de coronène suffisamment concentrée, une molécule de coronène se positionne dans chaque cavité du réseau (cf paragraphe précédent).

Dans le cas où l'on travaille avec une solution de coronène plus diluée, le système est dynamique. Chaque cavité contient successivement stries ou disques brillants un peu plus sombres au centre (Figure 86). Ceci traduit le fait que les molécules invitées se déplacent au sein du réseau selon deux dynamiques différentes. Les coronènes piégés longtemps forment un disque brillant un peu plus sombre au centre, alors que ceux qui se déplacent plus rapidement apparaissent sous forme de stries.



**Figure 86 :** Image STM ( $23 \times 23 \text{ nm}^2$ ) d'un dépôt de molécules de coronène en excès au sein d'un réseau hôte de molécules de TSB3,5 C8/C9. Selon les cavités, on voit les molécules invitées apparaître principalement sous forme de disques brillants (flèche blanche) ou de stries (flèche grise).

Il n'a pas été possible d'aller plus loin dans la compréhension du phénomène. En particulier, aucune corrélation n'a pu être établie entre le statut d'une cavité et celui de ses proches voisines.

Prenons une cavité, elle est délimitée par 6 molécules. Chaque molécule a une chaîne bordant la cavité. Il y a deux positions possibles pour chaque benzène périphérique ayant une chaîne dans une cavité. Dans le cas des molécules dissymétriques, les deux chaînes greffées sur ce benzène périphérique sont différentes. On en conclut qu'il existe  $2^6$  combinaisons possibles, c'est-à-dire  $2^6$  cavités différentes qui peuvent se former (dont certaines sont équivalentes par rotation).

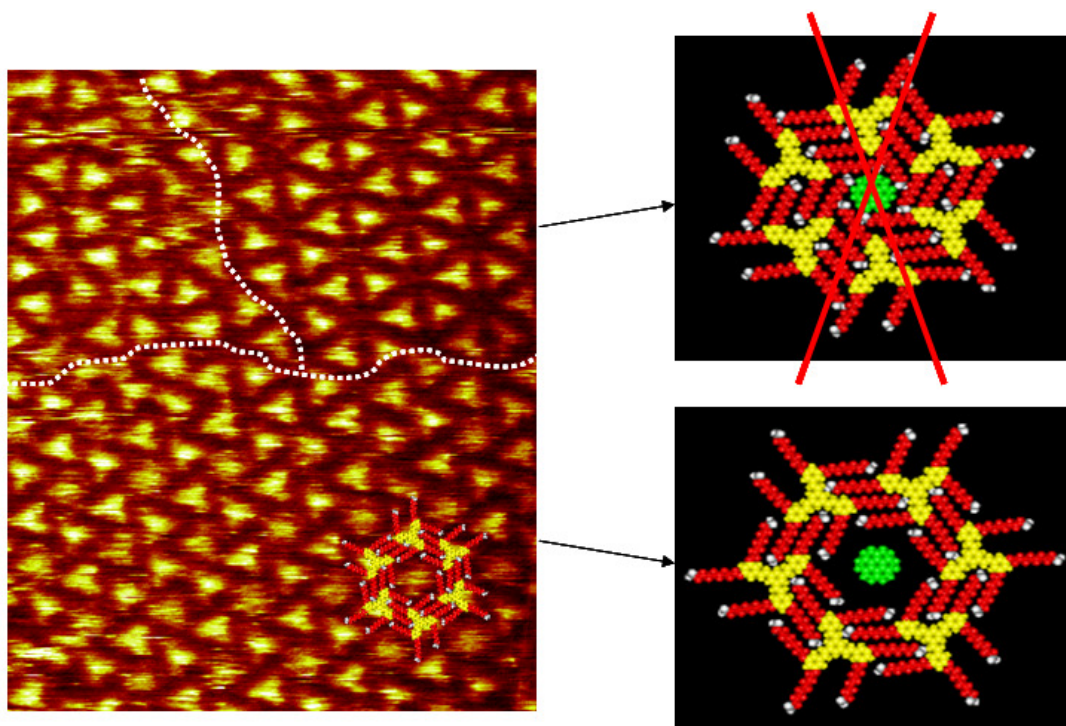
La probabilité d'obtenir une cavité ayant par exemple uniquement des chaînes C8 bordant la cavité est donc de  $\frac{1}{2^6}$ . Il semblerait que les chaînes des molécules constituant la matrice s'interchangent en permanence et aléatoirement, modifiant le statut des cavités tout au long du temps.

### ***C. Réorganisation induite par l'introduction de molécules dans le milieu (diversité constitutionnelle dynamique)***

#### **1. Observations**

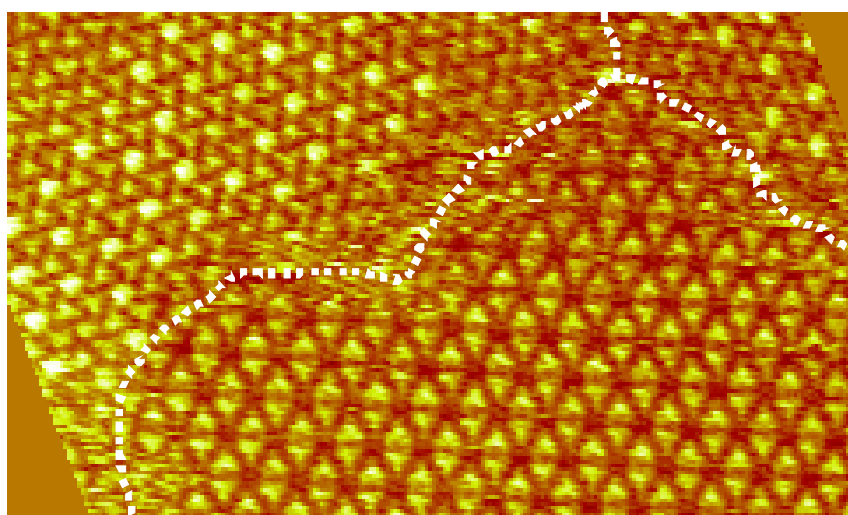
Comme le montre la Figure 82, lorsque l'on ajoute des molécules de coronène aux réseaux en nid d'abeilles formés par des TSB3,5 C8 ou des TSB3,5 C9, on observe deux comportements distincts des molécules invitées. Celles-ci se positionnent dans les cavités du réseau en nid d'abeilles formés par des TSB3,5 C8, mais pas dans celles du réseau en nid d'abeilles formé par des TSB3,5 C9. Une explication a été proposée (II.B.2) : si le paramètre de maille des deux réseaux en nid d'abeilles est identique, la longueur des chaînes diffère et implique que les cavités aient des géométries différentes dans chaque cas.

Ajoutons maintenant une observation supplémentaire : on constate avec le temps que le réseau en nid d'abeilles TSB3,5 C9 se réorganise pour former une autre structure nanoporeuse accueillant cette fois les molécules de coronène (Figure 87). Il s'agit du réseau II. Les cavités de ce réseau étant plus larges, les molécules invitées y sont en translation et apparaissent sous forme d'un halo peu brillant.



**Figure 87 :** Image STM ( $36 \times 30 \text{ nm}^2$ ) d'un dépôt de molécules de coronène au sein d'un réseau hôte de molécules de TSB3,5 C9. Les pointillés blancs séparent différents domaines : un domaine désorganisé (en haut à gauche) un domaine de réseau en nid d'abeilles ayant des cavités vides (en haut à droite) et un domaine de réseau II contenant des molécules de coronène.

Un phénomène similaire a été observé pour le réseau en nid d'abeilles de TSB3,5 C6. Celui-ci ne peut accueillir les coronènes trop volumineux pour ses cavités. Il se réorganise pour inclure les coronènes invités au sein de sa matrice en formant un autre réseau (Figure 88).



**Figure 88 :** Image STM ( $55 \times 33 \text{ nm}^2$ ) d'un dépôt de molécules de coronène au sein d'un réseau hôte de molécules de TSB3,5 C6. Les pointillés blancs séparent différents domaines : deux domaines énantiomères de réseau II contenant des molécules de coronène (en haut à gauche et à droite) et un domaine de réseau en nid d'abeilles ayant des cavités vides (en bas).

Ces cas sont apparentés à des co-dépôts et non plus des systèmes hôte-invités car l'introduction d'une nouvelle molécule bien choisie induit une réorganisation de la matrice de départ. On aboutit à la formation d'une nouvelle structure capable, au contraire de la première, d'accueillir les molécules introduites. Cette structure, le réseau II, a également pu être observée dans d'autres circonstances évoquées en II.C ci-dessus, en page 101.

## 2. Comparaison des réseaux en nid d'abeilles et II

### a) Paramètres de maille

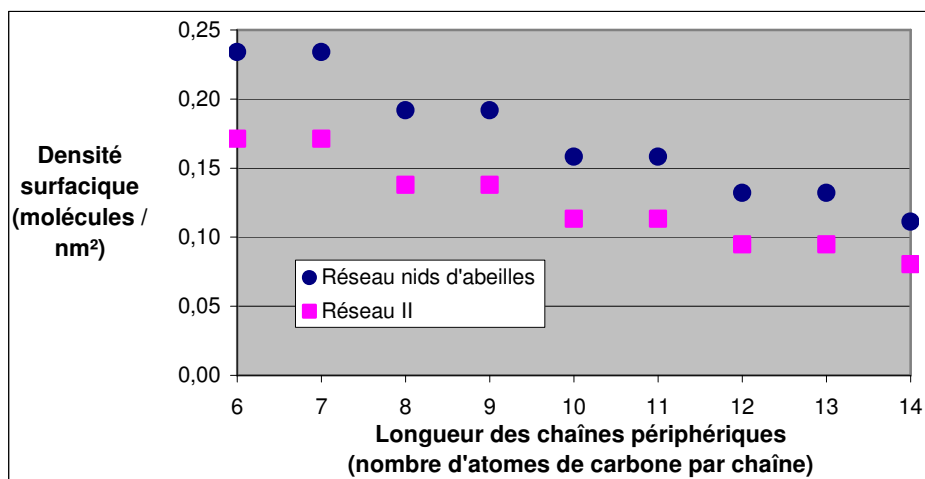
Pour une même molécule, les paramètres de maille des structures en nid d'abeilles et réseau II sont très différents. Les paramètres de maille théoriques des deux structures ont pu être définis en fonction de la longueur des chaînes aliphatiques des molécules (Tableau 8). Le fait de pouvoir prévoir théoriquement le paramètre de maille des structures permet ensuite de les identifier facilement sur les images STM. Ces paramètres de maille ont donc pu être vérifiés expérimentalement dans les cas étudiés.

Nombre de carbones par chaîne aliphatique	Paramètre de maille	
	Nid d'abeilles	Réseau II
6	$P(\sqrt{163} \times \sqrt{163} R11,7)$	$P(\sqrt{223} \times \sqrt{223} R20,4)$
7	$P(\sqrt{163} \times \sqrt{163} R11,7)$	$P(\sqrt{223} \times \sqrt{223} R20,4)$
8	$P(\sqrt{199} \times \sqrt{199} R7,1)$	$P(\sqrt{277} \times \sqrt{277} R21,4)$
9	$P(\sqrt{199} \times \sqrt{199} R7,1)$	$P(\sqrt{277} \times \sqrt{277} R21,4)$
10	$P(\sqrt{241} \times \sqrt{241} R3,2)$	$P(\sqrt{337} \times \sqrt{337} R22,2)$
11	$P(\sqrt{241} \times \sqrt{241} R3,2)$	$P(\sqrt{337} \times \sqrt{337} R22,2)$
12	$P(\sqrt{289} \times \sqrt{289})$	$P(\sqrt{403} \times \sqrt{403} R22,8)$
13	$P(\sqrt{289} \times \sqrt{289})$	$P(\sqrt{403} \times \sqrt{403} R22,8)$
14	$P(\sqrt{343} \times \sqrt{343} R2,7)$	$P(\sqrt{475} \times \sqrt{475} R23,4)$

Tableau 8 : Comparaison des paramètres de maille théoriques des deux réseaux nanoporeux (réseau en nid d'abeilles et réseau II). Les cas surlignés en jaunes ont pu être observés et vérifiés.

### b) Pourcentage de surface occupée

La manière dont les molécules recouvrent la surface diffère selon les réseaux. La Figure 89 permet de comparer la proportion de surface recouverte pour une maille de chaque réseau. On a pu constater que dans le cas de solutions concentrées, c'est la structure qui couvre le mieux la surface que l'on retrouve (réseau en nid d'abeilles).



**Figure 89 : Densité surfacique de molécules des réseaux en nid d'abeilles et réseaux II en fonction de la longueur des chaînes aliphatiques des molécules qui les constituent.**

Pour des molécules ayant des longueurs de chaînes comportant un nombre impair de carbones, dans le cas de solutions diluées, on a vu qu'il était possible que les deux structures cohabitent, voire que l'on n'observe que le réseau II, pourtant moins dense que le réseau en nid d'abeilles.

Comment expliquer cette différence liée à un effet de la parité ? En constatant que l'énergie liée au clip n'est pas équivalente pour les deux structures :

- dans le cas des molécules ayant des chaînes comportant un nombre pair de carbones, l'énergie liée au clip est équivalente pour les deux réseaux,
- dans le cas des molécules ayant des chaînes comportant un nombre impair de carbones, l'énergie liée au clip diffère pour les deux réseaux. Dans la structure en nid d'abeilles, le clip est perturbé à cause des problèmes de gêne stérique liés aux chaînes bordant les cavités. L'énergie gagnée grâce au clip dans le réseau II est donc plus importante que pour le réseau en nid d'abeilles.

Pour terminer, notons que les valeurs proposées Figure 89, ne sont valables que lorsque la matrice n'est formée que de molécules de TSB 3,5 et seraient modifiées par l'ajout de molécules capables de se positionner dans les cavités des réseaux.

### 3. Conditions nécessaires à la réorganisation

Pour observer la réorganisation d'un réseau en nid d'abeilles en réseau II lors de l'introduction d'une nouvelle molécule dans le milieu, il faut que cette molécule soit de dimension supérieure à celle de la cavité du réseau en nid d'abeilles.

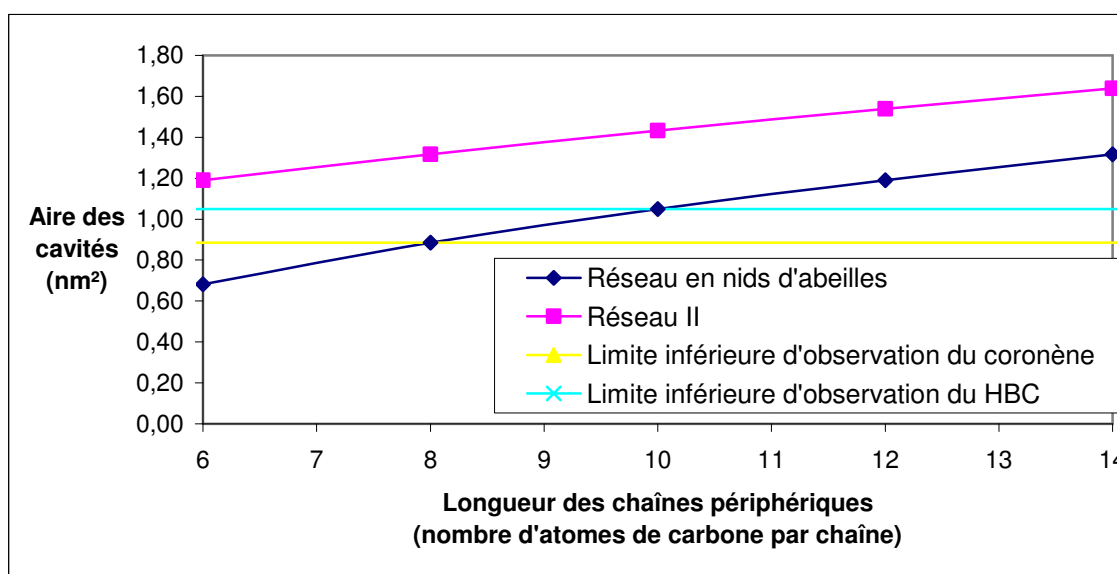


Le graphique suivant (Figure 90) permet de comparer les tailles des cavités des différents réseaux nanoporeux formés par des molécules ayant des longueurs de chaînes paires. Il permet également, par confrontation avec les données du Tableau 6, de vérifier s'il est logique que l'on observe ou non les molécules invitées dans différents types de cavité, et si l'introduction d'une molécule de coronène ou de HBC peut permettre de passer du réseau en nid d'abeilles au réseau II.

La lecture de ce graphique permet de déduire que si l'on introduit du coronène ou du HBC dans le réseau en nid d'abeilles formé par des TSB3,5 C6, cela devrait induire la formation du réseau II avec des molécules invitées dans les cavités.

Il doit en être de même si l'on introduit du HBC dans un réseau en nid d'abeilles formé par des TSB3,5 C8.

Pour des réseaux en nid d'abeilles formés par des TSB3,5 C10, TSB3,5 C12 et TSB3,5 C14, les molécules de coronène et de HBC doivent se positionner dans les cavités du réseau en nid d'abeilles.



**Figure 90 : Comparaison des tailles de cavités des structures nanoporeuses en nid d'abeilles et réseau II pour des longueurs de chaînes paires. Les limites inférieures d'observation dans les cavités des molécules de coronène et de HBC permettent de déduire quand l'introduction de ces molécules doit induire la transformation du réseau en nid d'abeilles en réseau II.**

Il serait également intéressant d'inclure les cas impairs, mais il est difficile de le faire, à moins de mieux comprendre comment sont positionnées les chaînes aliphatiques bordant les cavités. Néanmoins, les expériences déjà menées donnent des repères pour prédire si l'introduction de certaines molécules peut induire la transformation du réseau en nid d'abeilles en réseau II.

## Conclusion

Pour résumer, il a été montré qu'il était possible de former des structures en nid d'abeilles avec des molécules de TSB3,5 ayant des chaînes portant un nombre impair d'atomes de carbone (TSB3,5  $C_{2n+1}$  pour  $n = 4$  et  $n = 5$ ). Ceci exige parfois d'ajuster la température du substrat lors du dépôt de la solution étudiée et la concentration de la solution déposée.

Le paramètre de maille des réseaux est identique à celui des TSB3,5  $C_{2n}$  pour  $n = 4$  et  $n = 5$ .

Néanmoins les cavités des réseaux en nid d'abeilles formés par les molécules de TSB3,5  $C_{2n+1}$  et de TSB3,5  $C_{2n}$  sont de géométries différentes. Ceci est dû à la présence des groupements méthylènes supplémentaires aux extrémités des chaînes aliphatiques des molécules de TSB3,5  $C_{2n+1}$  qui encombrant la cavité. La différence de géométrie entre cavités a été confirmée par le comportement différent de molécules invitées dans les réseaux TSB3,5  $C_{2n}$  et TSB3,5  $C_{2n+1}$  :

- Certains invités du réseau  $C_{2n}$  ne s'adsorbent pas dans les cavités du réseau  $C_{2n+1}$ ,
- Certains invités en rotation dans les cavités  $C_{2n}$  sont bloqués dans les  $C_{2n+1}$ .

Le fait que la diffusion intra cavité et inter cavité de molécules invitées soit modifiée dans les réseaux TSB3,5  $C_{2n+1}$  par rapport aux réseaux TSB3,5  $C_{2n}$  souligne la différence entre les deux types de réseau.

D'autre part, un réseau nanoporeux différent du réseau en nid d'abeilles a pu être observé. Il a été possible de définir précisément le paramètre de maille de ce réseau dénommé réseau II. Certaines conditions d'obtention du réseau II ont été identifiées (cas de molécules ayant des chaînes comportant un nombre impair d'atomes de carbone à faible concentration).

Ce réseau a également pu être stabilisé dans le cadre d'expériences s'apparentant à des co-dépôts. Dans ces cas, c'est un type de molécule bien choisi qui va induire la formation du réseau II et le stabiliser en se positionnant dans les pores.



## CHAPITRE 5 : VERS DES CAVITES D’AFFINITE CHIMIQUE SPECIFIQUE

### Introduction

Le tamis moléculaire présenté dans les chapitres précédents permet uniquement de piéger des molécules très spécifiques, essentiellement planes, apolaires et aromatiques, en plus du critère de taille inférieur ou égal à la taille des cavités formées.

Or, dans le but de tirer profit à moyen terme de ce système pour des applications potentielles dans des domaines tels que la biologie, il serait intéressant de modifier l’affinité chimique des pores, par exemple en rendant le tamis moléculaire apte à piéger des molécules polaires : en effet, dans le cas d’une fonctionnalisation chimique contrôlée des cavités, il deviendrait possible de moduler la sélectivité de la capture et/ou de la diffusion du système.

Ce chapitre présente tout d’abord la conception générale des molécules envisagées pour piéger des molécules invitées polaires. Ensuite seront détaillées les stratégies de synthèse suivies pour l’obtention de ces nouvelles molécules cibles de type TSB3,5 mais portant entre 1 et 6 fonctions alcool terminales OH. Seront présentés les résultats de l’étude concernant l’influence de ces groupements polaires sur l’auto-assemblage. Pour finir, seront évoqués les premiers essais d’ajout de molécules invitées, réalisés afin de mettre en évidence la position des OH dans le réseau en nid d’abeilles et/ou pour observer une éventuelle modification des propriétés chimiques des cavités.

## I. Conception des molécules

Afin d'étudier la faisabilité de piégeage/relargage/tri de molécules en fonction de leur affinité chimique, le greffage de fonctions hydrophiles à l'intérieur des pores a été entrepris, ce qui a consisté plus exactement à remplacer 1, 2, ...n groupements méthyles terminaux des chaînes aliphatiques en périphérie par respectivement 1, 2 ...n fonctions alcool (OH) (tentative d'obtention d'une cavité plus ou moins polaire).

En effet, étendre les propriétés du tamis moléculaire formé par des molécules de type TSB3,5 est pleinement envisageable si l'on regarde en Figure 91 la description de la matrice nanoporeuse autour d'une cavité. En effet il est possible d'envisager, soit une modification de groupement fonctionnel, soit l'introduction d'une fonction, sur les différents sites A, B et/ou C d'une molécule de TSB3,5.

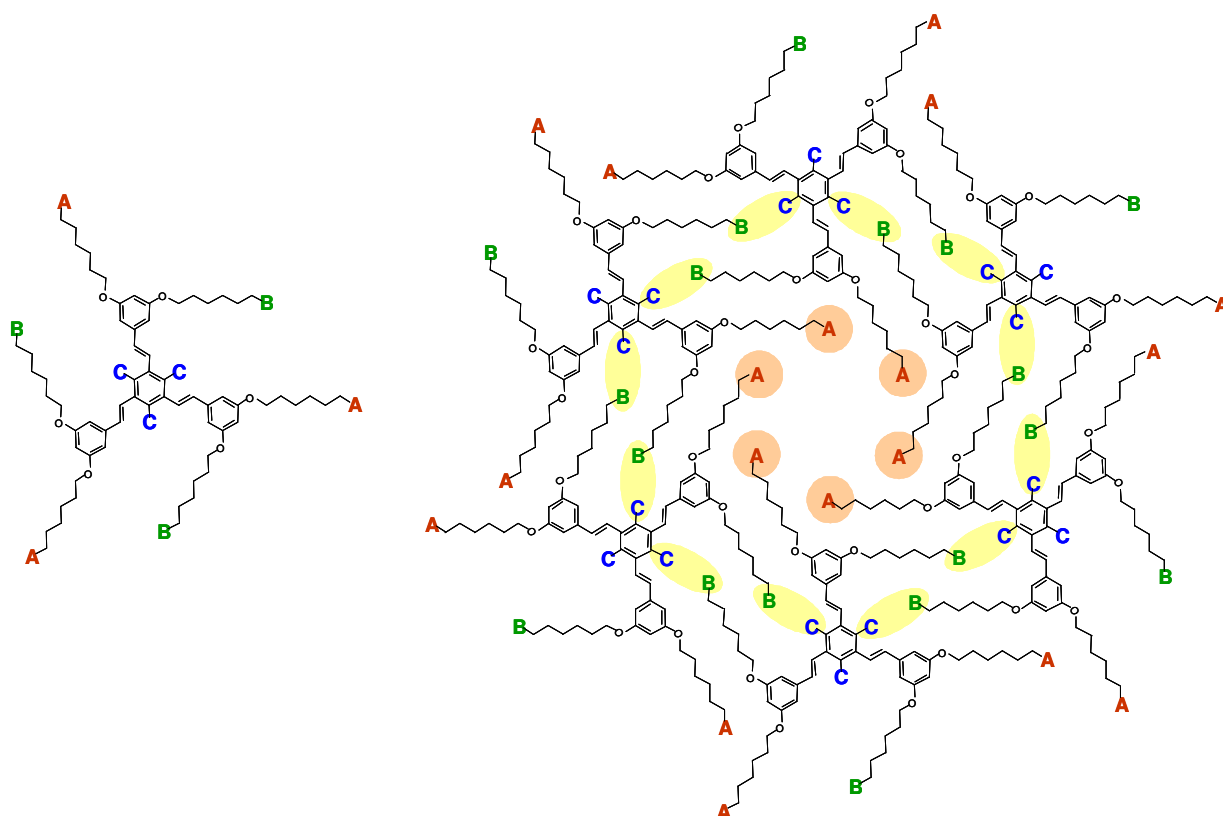
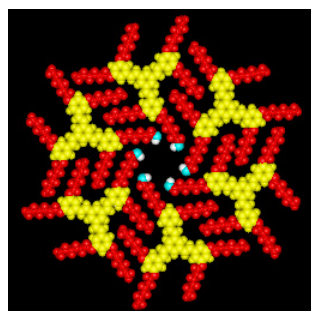


Figure 91 : à gauche, représentation d'une molécule de TSB3,5 et des sites A, B et C pouvant être chimiquement modifiés ; à droite, représentation de six molécules de TSB3,5 formant une maille élémentaire du réseau en nid d'abeilles. On voit apparaître comment les modifications chimiques de certains sites de la molécule peuvent permettre la fonctionnalisation de la cavité.

Plus particulièrement, le site le plus adapté par rapport à l'objectif de fonctionnalisation de l'intérieur des pores (pour en changer l'affinité chimique) est « A ». (Modifier B et C aurait

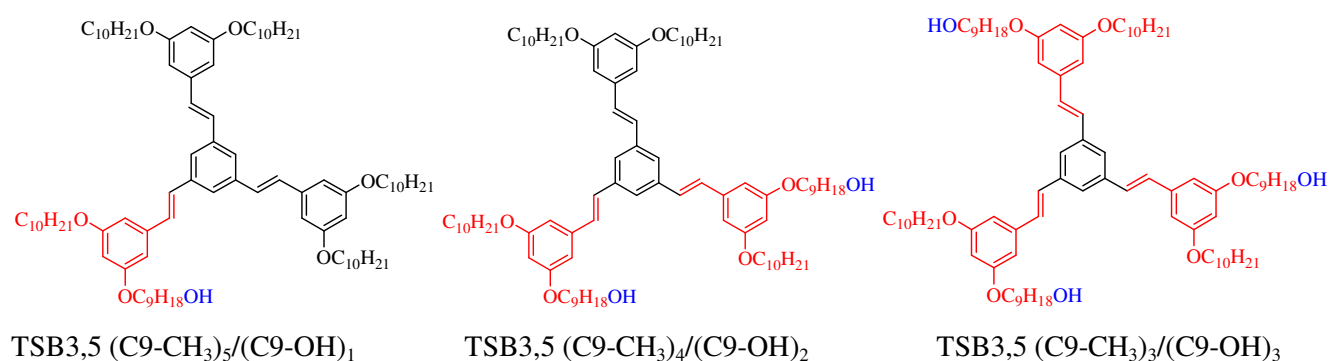
plutôt des conséquences soit sur la « rigidité » du tamis soit sur les propriétés de diffusion des molécules invitées au sein des tamis moléculaires formés).

Ainsi, dans l'hypothèse de transformation d'un seul CH<sub>3</sub> en un seul OH pour chaque molécule TSB3,5, on peut espérer alors obtenir l'arrangement montré en figure 2 ci-dessous : en bleu sont représentées les fonctions OH toutes orientées vers le centre de la cavité, dans le cas le plus favorable bien sûr.



**Figure 92 : Schéma représentant une cavité du réseau en nid d'abeilles bordée de fonctions polaires.**

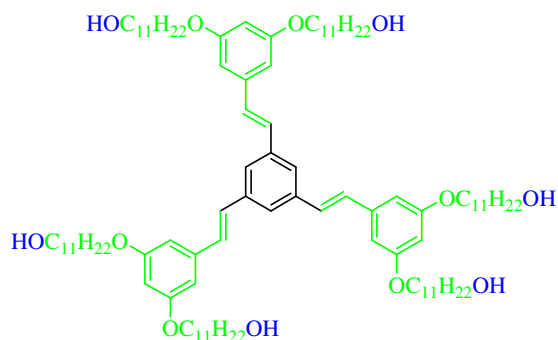
Pour aller plus loin dans ce raisonnement, pour une perturbation minimale de l'arrangement, via une seule fonction (respectivement 2 ou 3) OH terminale(s) introduite(s) sur chaque molécule, dans le cas le plus favorable, c'est-à-dire si tous les groupements hydroxyles se positionnent à l'intérieur de la cavité (position A) et non à l'intérieur du « clip » (position B), on attend une moyenne de deux (respectivement 4 ou 6) groupements hydroxyles par cavité pour les composés cibles TSB3,5 (C<sub>9</sub>-CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>/(C<sub>9</sub>-OH)<sub>1</sub> (respectivement TSB3,5 (C<sub>9</sub>-CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>/(C<sub>9</sub>-OH)<sub>2</sub> ou TSB3,5 (C<sub>9</sub>-CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/(C<sub>9</sub>-OH)<sub>3</sub>) décrits ci-dessous :



**Figure 93 : Représentation des molécules cibles portant une, deux ou trois fonctions hydroxyles.**

De la même façon, pour garantir la présence de six groupements hydroxyles dans la cavité, l'autre possibilité est de synthétiser une molécule ayant des groupements hydroxyles à

l'extrémité de chacune de ses chaînes, soient 6 au total, à la fois sur les sites A et B, ce qui a été envisagé avec la molécule cible symétrique TSB3,5 C11-OH représentée ci-après.



**Figure 94 : Représentation de la molécule cible portant six fonctions hydroxyles dénommée TSB3,5 C11-OH.**

Dans ce chapitre, sera donc d'abord présentée rapidement la synthèse de ces molécules cibles, avant d'en étudier le comportement à l'interface liquide solide sur HOPG par microscopie à effet tunnel (STM).

## II. Synthèse chimique

Pour la synthèse des molécules cibles portant des groupements hydroxyles, nous avons adapté la stratégie de synthèse développée au laboratoire pour l'obtention des composés équivalents portant des chaînes aliphatiques. Cette stratégie provient de plusieurs références<sup>107,111,131</sup>.

L'accrochage des motifs stilbènes sur le cœur benzène central est, dans tous les cas, réalisé par réaction de Wittig Horner entre le triphosphonate et le ou les aldéhydes adéquats, ceci permettant de créer la double liaison C=C.

Cependant, il a été mis en évidence lors d'essais préliminaires que les fonctions hydroxyles interfèrent lors de la réaction de Wittig Horner. Ceci oblige à ajouter deux étapes dans le schéma rétrosynthétique, i.e. une étape de protection des fonctions alcool avant, et une étape de déprotection ensuite pour obtenir in fine les molécules cibles (Figure 93 et Figure 94).

### A. Schémas rétrosynthétiques

Le schéma rétrosynthétique pour les molécules portant respectivement 3 ( $R=CH_3$  et  $n=11$ ) ou 6 ( $R=OH$  et  $n=9$ ) fonctions alcool (respectivement TSB3,5  $(C_9-CH_3)_3/(C_9-OH)_3$  ou TSB3,5 C11-OH est représenté ci-dessous (Figure 95).

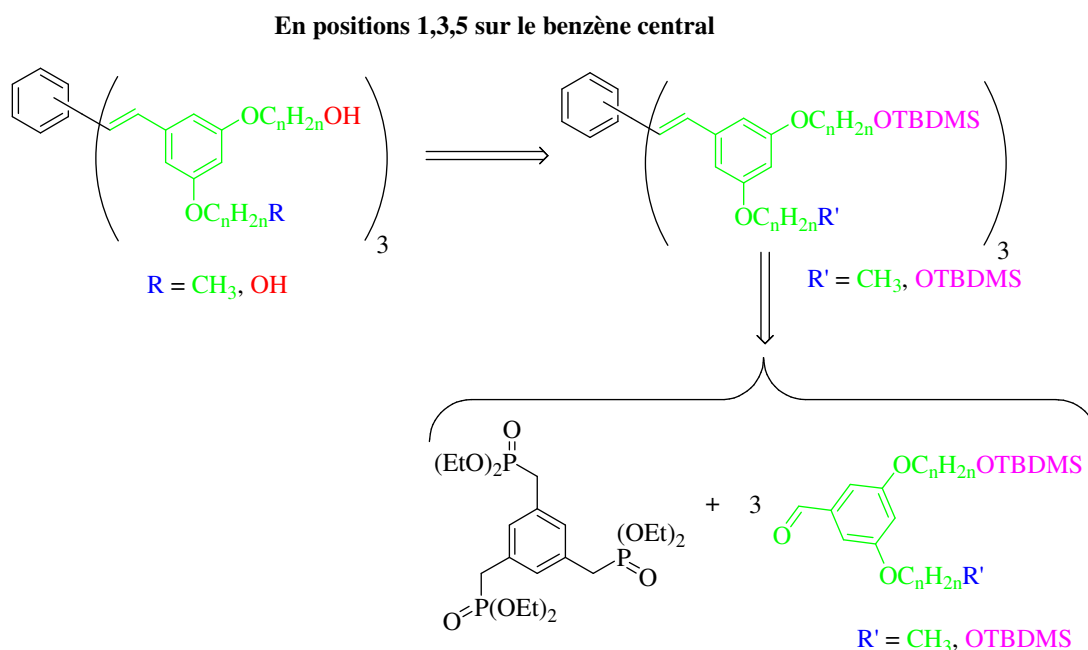


Figure 95 : Analyse rétro synthétique des composés portant trois ou six fonctions hydroxyles.

La stratégie suivie pour obtenir les autres composés cibles est similaire sur le principe, sauf qu'il faut réaliser cette fois, non pas une, mais successivement deux réactions de Wittig Horner avec deux aldéhydes différents (Figure 96).



A noter que nous avons préféré d'abord faire réagir l'aldéhyde portant uniquement des chaînes aliphatiques, puisque l'aldéhyde portant une fonction hydroxyle protégée est plus difficile à obtenir.

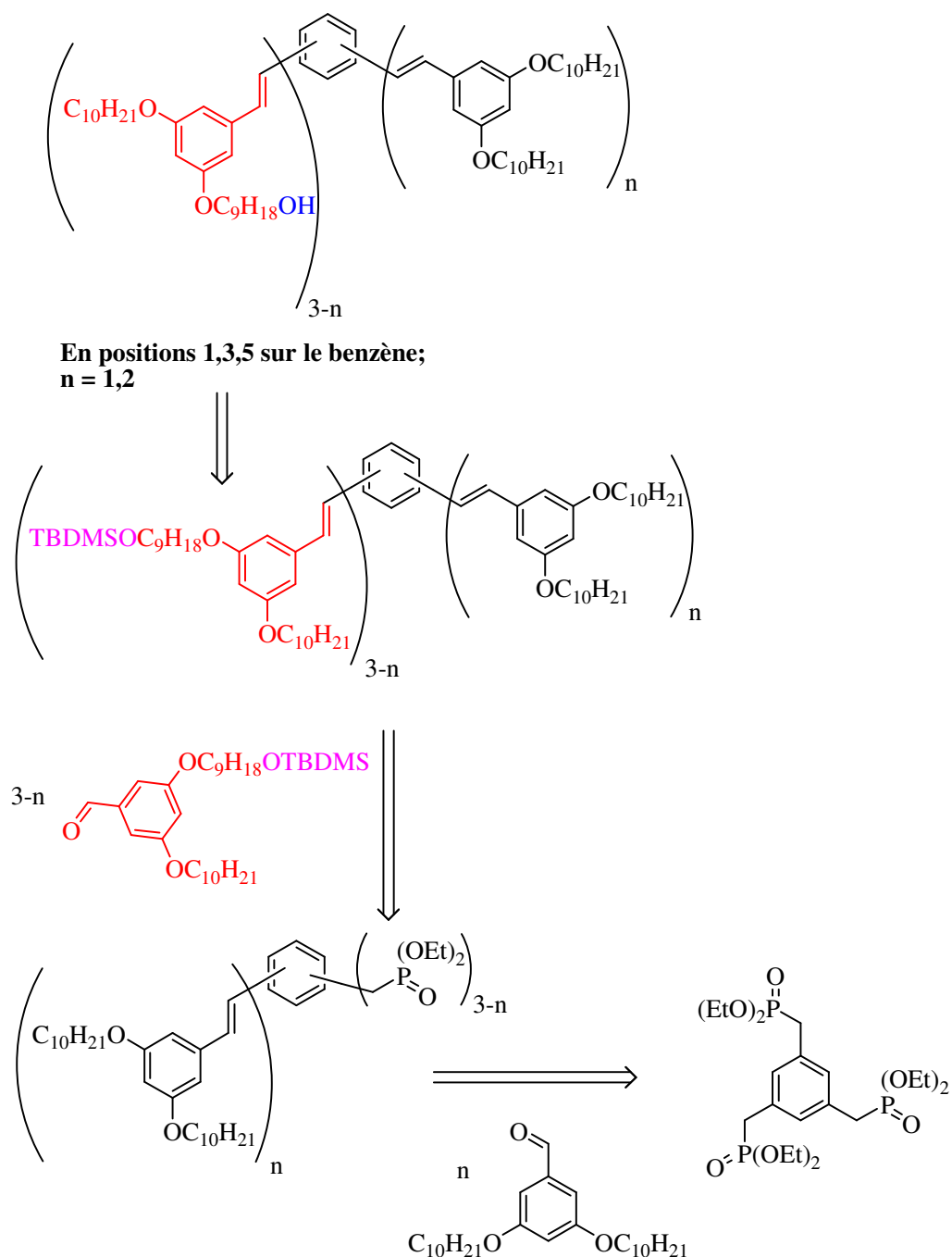


Figure 96 : Analyse rétrosynthétique des composés portant deux ou trois fonctions hydroxyles.

Dans tous les cas, les synthons clés sont le triphosphonate d'abord, les aldéhydes protégés ou non ensuite.

## B. Synthèse des synthons clés

Le premier synthon est le benzène portant 3 fonctions phosphonates en position 1,3,5. Son obtention est uniquement détaillée dans la partie expérimentale, car elle est déjà décrite dans la littérature par plusieurs voix différentes<sup>107,111,131</sup>.

Concernant en revanche les aldéhydes nécessaires au succès de notre stratégie, nous ne détaillerons pas l'ensemble de leurs synthèses (présentées en partie expérimentale), puisque nous avons utilisé successivement des réactions de chimie classique.

En effet, de manière générale, partant d'un benzaldéhyde disubstitué en position 3,5 et commercialement disponible, il s'agit de commencer par une ou deux réactions de Williamson successives avec, soit un bromoalcane, soit un halogénoalcool : à ce stade la seule difficulté est la purification des produits. Une étape de protection de la (des) fonction(s) OH est alors nécessaire et est réalisée avec un excès de chlorure de *tert*-butyldiméthylsilyl (TBDMSCl) en vue de la réaction de Wittig- Horner.

Un exemple est décrit ci-dessous (Figure 97) : dans ce cas précis, le nombre d'équivalents d'halogénoalcane est important puisque même avec 0,9 équivalents, lors de la purification de la première étape, on isole du composé (b) (21%).

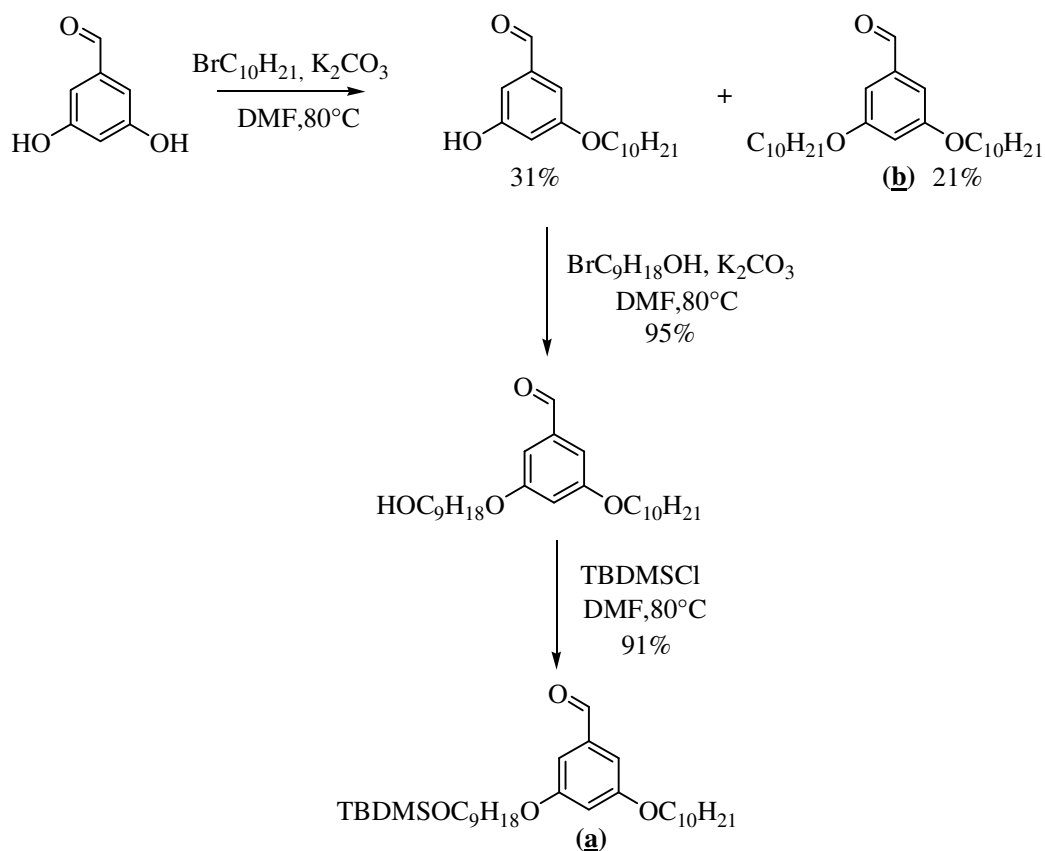


Figure 97 : Préparation des l'aldéhydes nécessaires à la synthèse des molécules de TSB3,5 portant de une à trois fonctions hydroxyles.

### ***C. Réaction de Wittig Horner***

Ayant les aldéhydes protégés, en fonction des molécules cibles recherchées, la seule difficulté consiste alors à contrôler au mieux la stoechiométrie pour réaliser, sur le triphosphonate, une, deux ou trois réactions de Wittig Horner : ce n'est pas évident, a priori, puisque les fonctions phosphonates possèdent la même réactivité, mais un travail d'optimisation du nombre d'équivalents d'aldéhyde introduit permet malgré tout d'isoler, après une purification délicate parfois, les produits de mono, di et tri-substitution.

Une nouvelle réaction de Wittig Horner avec un autre aldéhyde est alors possible, sur les fonctions phosphonates résiduelles, ce qui permet d'obtenir finalement les molécules cibles avec des rendements corrects.

Notons qu'à ce stade, les composés discotiques obtenus présentent tous une ou plusieurs fonctions alcool protégées : une dernière étape de déprotection, par action d'acide, est alors nécessaire pour isoler in fine les molécules cibles décrites au début de ce chapitre (Figure 93 et Figure 94).

### III. Formation des réseaux avec des molécules fonctionnalisées

#### A. Molécule de TSB3,5 C11-OH

##### 1. Problèmes de solubilité

###### a) Dans le phényloctane

Dans le cadre de ce travail, le solvant classiquement utilisé pour les observations en microscopie à effet tunnel (STM) est le phényloctane. Or, en raison de la présence des fonctions hydroxyles, la solubilité du produit TSB3,5 C11-OH dans ce solvant est moindre par rapport à celle des molécules de TSB3,5 portant uniquement de chaînes aliphatiques.

Plusieurs tentatives ont tout de même visé à étudier s'il était possible d'observer la formation d'une monocouche.

###### b) Autres solvants

Pour palier l'insolubilité des molécules de TSB3,5 C11-OH dans le phényloctane, d'autres solvants ont été testés, tels le tétradécane et le 1-bromonaphtalène.

C'est dans ce dernier, plus polaire, que l'on a pu dissoudre les molécules de TSB3,5 C11-OH et réaliser des observations correctes à l'interface liquide-solide.

##### 2. Observations

Les observations présentées ci-dessous ont été réalisées dans le 1-bromonaphtalène. L'organisation des molécules (Figure 98) est irrégulière à l'exception de petites zones dans lesquelles la structure formée n'a pas été explicitée, car il n'est pas possible d'obtenir de résolution intramoléculaire. Cependant, le réseau est localement triangulaire (hexagonal centré) et non plus en nid d'abeilles, ce qui exclut la présence de pores.

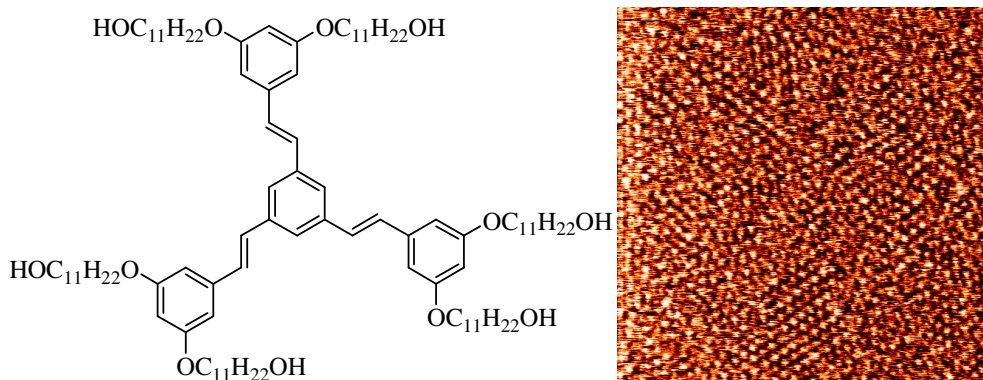


Figure 98 : Image STM (à droite) d'une monocouche auto-assemblée de molécules de TSB3,5 C11-OH (représentée à gauche) à l'interface HOPG-1bromonaphtalène, 183 x 183 nm<sup>2</sup>. L'organisation de la monocouche est irrégulière excepté dans de petites zones.

### 3. Résultats

Le problème de la solubilité de la molécule de TSB3,5 C11-OH dans le phényloctane reste la principale explication au fait qu'il n'a pas été possible d'observer une monocouche de molécules de TSB3,5 C11-OH dans le phényloctane.

Dans le 1-bromonaphtalène, la molécule de TSB3,5 C11-OH se dissout et l'on a pu observer une monocouche sur le graphite. Cependant, cette monocouche est peu organisée. L'absence de domaines type nid d'abeilles peut se justifier par la présence des fonctions hydroxyles. Cependant, la longueur des chaînes pourrait également être incriminée. C'est pourquoi le travail avec les molécules dissymétriques ayant des chaînes plus courtes et portant un nombre moins important de fonctions hydroxyles est intéressant, d'autant qu'il est possible de le réaliser dans notre solvant de référence, le phényloctane.

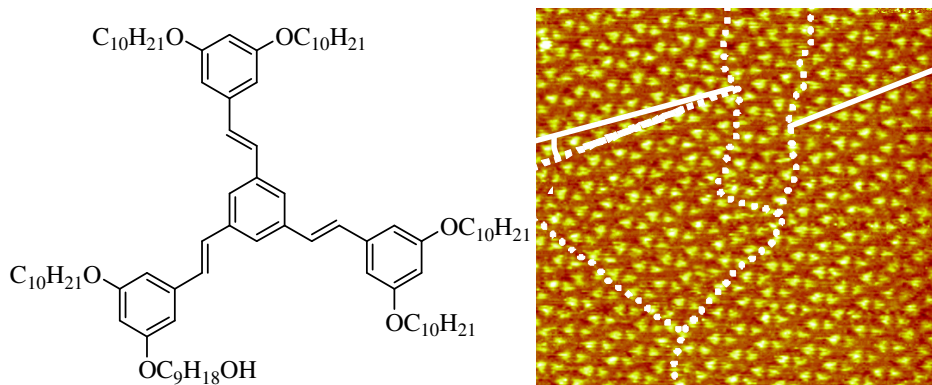
Ainsi, la présence de nombreuses fonctions hydroxyles modifie suffisamment la nature des interactions intermoléculaires et/ou molécule/substrat pour annuler l'effet stabilisateur du « clip ».

#### ***B. Molécules dissymétriques portant des fonctions hydroxyles***

Les problèmes de solubilité dans le phényloctane, rencontrés avec les molécules de TSB3,5 C11-OH, sont moindres pour les molécules de TSB3,5 portant un nombre réduit de fonctions polaires. Ainsi, les trois types de molécules dissymétriques portant des fonctions hydroxyles synthétisées et décrites en début de chapitre, ont été successivement observés à l'interface HOPG/phényloctane par microscopie à effet tunnel (STM) à température ambiante.

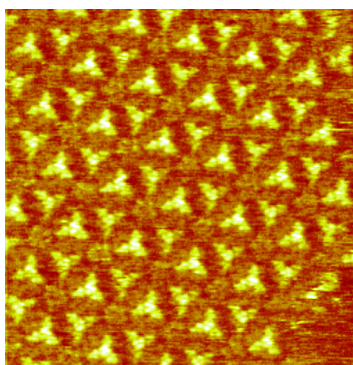
##### **1. Molécule TSB3,5 portant une fonction hydroxyle**

Dans des conditions de dépôts similaires à celles utilisées pour les molécules de TSB3,5 C10, la molécule portant une fonction hydroxyle forme un réseau en nid d'abeilles (Figure 99). La mesure des paramètres de maille et de l'angle entre domaines énantiomères permet de conclure que la structure de l'assemblage et son épitaxie sur le graphite sont rigoureusement identiques à ceux de la molécule non substituée correspondante.



**Figure 99 : Image STM (à droite) d'une monocouche auto-assemblée de molécules portant une fonction hydroxyle (représentée à gauche) (61 x 57 nm<sup>2</sup>). Les pointillés blancs délimitent différents domaines de réseau en nid d'abeilles. Les tracés blancs mettent en évidence l'angle entre domaines énantiomères.**

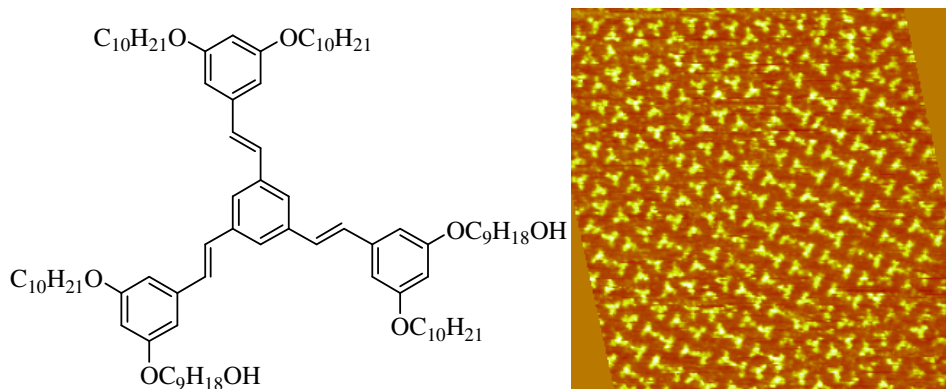
Des images de bonne résolution ont pu être réalisées, mais n'ont pas permis d'identifier les chaînes portant des fonctions hydroxyles (Figure 100). En effet, les fonctions hydroxyles ne sont pas conjuguées ce qui impose un faible contraste en microscopie à effet tunnel (STM).



**Figure 100 : Image STM de haute résolution de la structure obtenue pour les molécules de TSB3,5 portant une fonction hydroxyle (22 x 22 nm<sup>2</sup>).**

## **2. Molécule TSB3,5 portant deux fonctions hydroxyles**

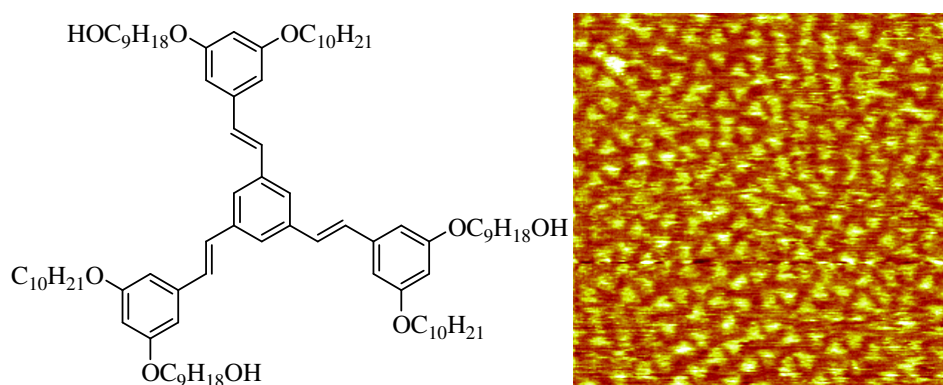
Les molécules portant deux fonctions hydroxyles, dissoutes dans le phényloctane et déposées sur HOPG à température ambiante, s'auto-assemblent de manière à former simultanément des domaines de réseaux denses et des domaines de réseau en nid d'abeilles irréguliers (Figure 101).



**Figure 101 :** Image STM (à droite) d'une monocouche auto-assemblée de molécules portant deux fonctions hydroxyles (représentée à gauche), ( $42 \times 42 \text{ nm}^2$ ). La forme inclinée de l'image provient de la correction de la dérive.

### 3. Molécule TSB3,5 portant trois fonctions hydroxyles

Les molécules portant trois fonctions hydroxyles dissoutes dans le phényloctane et déposée sur HOPG à température ambiante s'auto-assemblent mal. Plus difficiles à observer que les deux précédentes, elles forment une monocouche désorganisée où l'on reconnaît parfois très localement des domaines de réseaux denses et des domaines de réseau en nid d'abeilles qui ne sont pas très réguliers et formés de quelques molécules seulement (Figure 102).



**Figure 102 :** Image STM (à droite) d'une monocouche auto-assemblée de molécules portant trois fonctions hydroxyles (représentée à gauche), ( $39 \times 39 \text{ nm}^2$ ).

### 4. Discussion

Les observations réalisées avec les molécules dissymétriques portant une, deux ou trois fonctions hydroxyles dans le phényloctane ont montré que la présence de ces fonctions perturbe la formation du réseau en nid d'abeilles.

Pour obtenir une meilleure organisation, il a été envisagé de jouer sur la concentration et la température. Une seule expérience a été réalisée dans cette optique. Elle consistait à déposer la molécule portant trois fonctions hydroxyles sur le substrat porté à une température de  $60^\circ\text{C}$

et n'a pas permis d'observer une organisation homogène. Néanmoins, il est à noter que le facteur concentration n'a toutefois pas été pris en compte dans ce cas.

Les deux types de domaine régulier obtenus avec les molécules dissymétriques portant des fonctions hydroxyles, réseaux en nid d'abeilles ou dense, sont identiques à ceux formés par les molécules de TSB3,5 C10, cependant les réseaux denses apparaissent même à faible concentration. Ceci pourrait traduire une interaction accrue des molécules avec le substrat HOPG.

Dans le cas où le réseau en nid d'abeilles est formé, il n'a pas été possible de différencier les chaînes portant des fonctions hydroxyles des autres chaînes par microscopie à effet tunnel.

Deux questions se posent alors :

Les groupements se positionnent-ils dans les « clips » ou dans les cavités ?

Leur distribution est-elle aléatoire ou régulière ?



## IV. Ajout de molécules invitées

Puisqu'il n'est pas possible de différencier les chaînes portant des groupements hydroxyles des autres chaînes par microscopie à effet tunnel (STM), des molécules invitées ont été utilisées pour mettre en évidence leur présence. Ces différentes molécules invitées ont été testées avec les molécules dissymétriques portant des fonctions hydroxyles représentées sur la Figure 93.

### A. Choix des molécules invitées

Les molécules suivantes ont été testées : coronène (1), acide trimésique (TMA) (2), pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique dianhydride (PTCDA) (3), hydroquinone (4) et triphénylène (2,3,6,7,10,11-hexaméthoxy) (HMT) (4) (Figure 103).

Ces molécules possèdent une forme planaire favorable à l'adsorption, une taille compatible avec celles des pores et des polarités différentes : (à l'exception du coronène) présence de différentes fonctions polaires/hydrophiles en périphérie, dont on attend des interactions attractives avec les fonctions OH du réseau.

Toutes sont commerciales (Aldrich, pureté minimum 98%) et ont été utilisées directement.

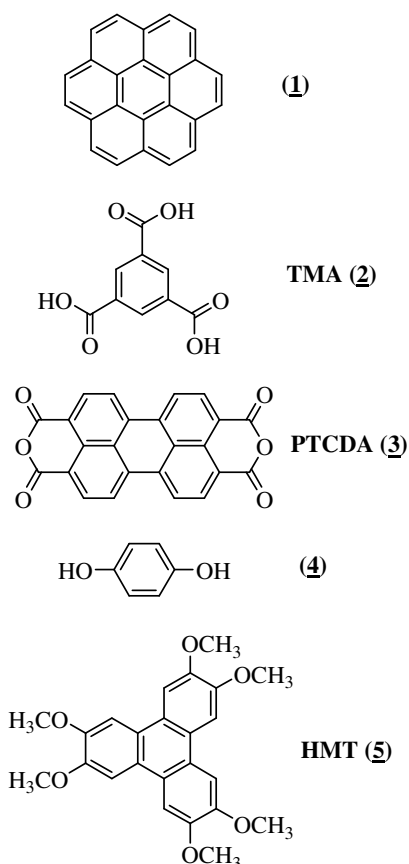


Figure 103 : Représentation des molécules utilisées, de haut en bas : coronène (1), acide trimésique (TMA) (2), PTCDA (3), hydroquinone (4) et HMT (5).

## **B. Effet de l'ajout de molécules invitées**

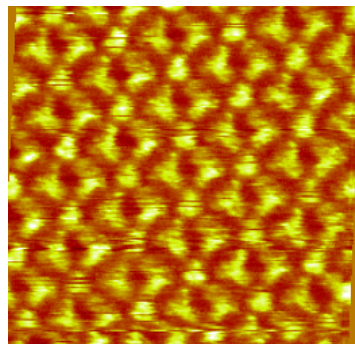
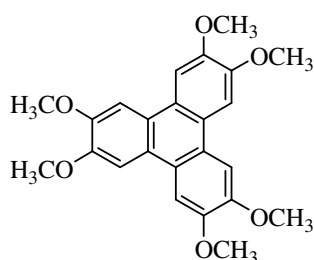
Après avoir formé une monocouche de molécules de TSB3,5 portant des fonctions hydroxyles, on introduit dans le milieu une solution contenant la molécule tierce, dite « invitée ».

### **1. Ajout de molécules portant des fonctions polaires**

#### **a) Molécule TSB3,5 portant une seule fonction hydroxyle**

Avec la molécule portant une fonction hydroxyle, on forme donc le réseau en nid d'abeilles avant d'ajouter dans le milieu des molécules d'hydroquinone. Le réseau n'est pas modifié par l'introduction de cette molécule et celle-ci n'est pas observée dans les cavités.

Cette expérience a été reproduite avec des molécules de triphénylène portant un groupement – OCH<sub>3</sub> (HMT). Les molécules invitées se positionnent dans les cavités (Figure 104) comme elles le font dans le réseau de TSB3,5 C10.



**Figure 104 :** Image STM (à droite) d'un dépôt de molécules de HMT (représentée à gauche) au sein d'un réseau hôte de molécules de TSB3,5 portant une fonction hydroxyle, (19 x 19 nm<sup>2</sup>).

Les molécules invitées apparaissent sous une forme triangulaire qui pourrait faire penser qu'il n'y a pas de rotation de celles-ci au sein des cavités. Si c'était le cas, il n'y a pas de raison pour que toutes apparaissent avec la même orientation comme sur l'image de la Figure 104. On ne peut donc exclure un effet de circonvolution lié à la forme de l'apex de la pointe.

#### **b) Molécule TSB3,5 portant deux fonctions hydroxyles**

Avec la molécule portant deux fonctions hydroxyles, on forme une monocouche présentant principalement des zones de réseau chevrons et des zones présentant des zones de type nid d'abeilles plutôt irréguliers.

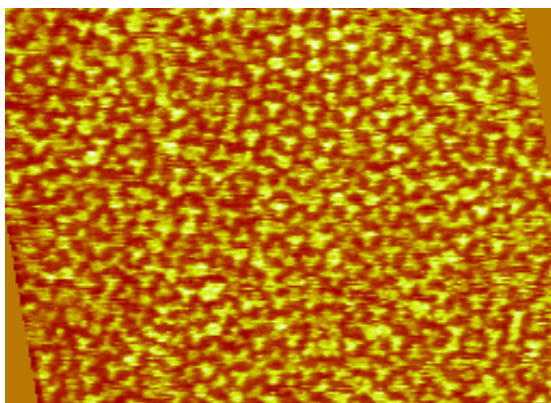
L'ajout de molécules de PTCDA, ne modifie pas la monocouche et la molécule de PTCDA n'est pas observée au sein des quelques cavités présentes.

### c) Molécule TSB3,5 portant trois fonctions hydroxyles

Avec la molécule portant trois fonctions hydroxyles, la monocouche formée est désorganisée. L'ajout de molécules de TMA ne modifie pas la monocouche et la molécule invitée n'est pas observée.

## 2. Ajout d'une molécule apolaire

Nous avons étudié l'effet de l'introduction dans le milieu d'une molécule apolaire. Une molécule invitée déjà étudiée avec les réseaux de TSB3,5, la molécule de coronène, a donc été introduite dans le réseau le plus désorganisé, celui formé par les molécules portant trois fonctions hydroxyles. Cet ajout entraîne, dans certaines zones, la réorganisation du réseau en une structure en nid d'abeilles dont les cavités logent des molécules de coronène (Figure 105).



**Figure 105 :** Image STM d'un dépôt de molécules de coronène au sein d'un réseau de molécules de TSB3,5 portant trois fonctions hydroxyles, (37 x 27 nm<sup>2</sup>). L'image montre une zone de type nid d'abeilles dont les cavités contiennent des molécules de coronène.

Cette observation rappelle le phénomène observé avec des TSB3,5 portant seulement deux « clips » et des molécules de HBC (hexabenzocoronène)<sup>45</sup>. Dans le cas présent, le fait de chauffer le substrat induirait la transformation du réseau désorganisé en un réseau poreux stabilisé par la présence de molécules de coronène dans ses pores.

## 3. Conclusion

La présence des groupements hydroxyles ne faisant aucun doute, leur influence sur les propriétés de piégeage des pores reste faible. Même dans le cas de deux groupements hydroxyles par molécule, correspondant en moyenne à quatre groupements hydroxyles par pore, des molécules, telles que celles de TMA, ne sont pas piégées.

Inversement, les molécules de coronène s'adsorbent et provoquent même un réarrangement du réseau. La principale énergie de « capture » dans les pores proviendrait donc de l'adsorption sur le HOPG nu.

## Conclusion

Il a été possible de synthétiser des molécules des TSB3,5 portant des groupements hydroxyles à l'extrémité de leurs chaînes aliphatiques. Ceci a été fait dans le but de former des réseaux en nid d'abeilles dont les cavités seraient plus polaires que celles de la structure obtenue pour des molécules de TSB3,5 portant des chaînes aliphatiques.

Hormis le cas où le nombre de groupements polaires portés par la molécule est si important que la molécule n'est plus soluble dans le solvant de référence, l'observation des monocouches formées par les molécules obtenues a permis de mettre en évidence le fait que la présence des groupements hydroxyles perturbe l'auto-assemblage. Plus les molécules portent un nombre important de groupements polaires, plus l'arrangement est désorganisé. En résumé : pour des molécules portant un groupement hydroxyles, il est possible de former le réseau en nid d'abeilles. Pour les molécules portant deux groupements hydroxyle le réseau est déformé. Au-delà, on constate que l'arrangement est irrégulier et forme une monocouche plus dense que le réseau en nid d'abeilles. Ceci pourrait s'expliquer par une énergie d'adsorption de ces molécules accrue sur HOPG par rapport aux molécules de TSB3,5 portant moins de groupements hydroxyles, défavorable à la formation de réseaux poreux, peu denses.

Les groupements hydroxyles n'ont pas été observés de manière directe, mais leur présence ne peut-être mise en doute.

La présence des groupements polaires ayant un effet sur l'organisation des monocouches, il est dès lors plus délicat d'obtenir un réseau nanoporeux. Une piste prometteuse pourrait être d'étudier l'effet de différents solvants sur les auto-assemblages. Rappelons également que les effets liés à la concentration et à la température offrent un moyen supplémentaire d'influer sur la formation du réseau souhaité.

D'autre part, le phénomène de réorganisation induit lors de l'introduction de molécules de coronène, permettant de passer d'un réseau désorganisé à la formation de domaines en nid d'abeilles invite à travailler sur des effets de gabarit ou des co-dépôts.

Pour cela, les molécules doivent avoir une géométrie et des propriétés chimiques complémentaires tout en étant suffisamment solubles dans le solvant de travail.

Finalement, la sélectivité liée aux propriétés chimiques des molécules est un axe de travail qui ouvrirait considérablement le champ d'action du système de tamis moléculaire. A ce titre l'étude liée à cette approche mériterait d'être poursuivie. Pour mieux comprendre les effets

qu'engendre la présence des fonctions hydroxyles, il serait intéressant de localiser la position des chaînes portant les fonctions polaires. Pour cela, il est envisageable de « marquer » les molécules avec des cœurs pyridines, méthode déjà utilisée à d'autres fins<sup>82</sup>.



## CONCLUSION GENERALE

Les travaux de thèse ont porté sur la compréhension des phénomènes gouvernant l'auto-assemblage nanoporeux de molécules dérivées de tristilbène ainsi que sur ses propriétés dans une approche de type « hôte-invité ». La structure en nid d'abeilles formée est fondée sur l'interaction entre unités fonctionnelles dénommées « clips ». La formation du réseau résulte ainsi à la fois de l'interdigitation des chaînes aliphatiques périphériques de la molécule et de leur interaction avec la surface de graphite.

Dans une première partie, est présenté le contexte scientifique de cette étude en démarrant de rappels sur la chimie supramoléculaire pour aborder ensuite les auto-assemblages formés sur des surfaces et leur étude par microscopie à effet tunnel. Les principes de cette technique ont également été abordés pour mieux en comprendre les possibilités et les limitations à l'interface liquide-solide. Puis, l'utilisation de cette technique pour l'étude d'auto-assemblages particuliers a été examinée: les structures nanoporeuses dont fait partie notre système. Enfin, ce chapitre présente le concept de « clip moléculaire » sur lequel repose la formation, spécifiquement sur substrat de graphite (HOPG) des réseaux étudiés dans cette thèse. Il s'agit d'une fonction favorisant à la fois les interactions intermoléculaire et les interactions avec le substrat.

La deuxième partie est consacrée à l'étude des paramètres permettant de favoriser la structure nanoporeuse au détriment de réseaux linéaires parfois observés. Cette problématique relative au contrôle de la structure formée a été abordée grâce à un travail expérimental permettant l'étude conjointe de deux paramètres : la concentration de la solution étudiée et la température du substrat lors du dépôt de cette solution.

Nous montrons qu'il est possible, en modulant ces paramètres, de former exclusivement la structure nanoporeuse. Cependant, il arrive que cette structure soit en réalité métastable. Des considérations cinétique et thermodynamique devaient permettre d'interpréter les phénomènes observés.

Un modèle pour interpréter des phénomènes similaires ayant lieu avec d'autres molécules a été proposé par le groupe de S. De Feyter. Des mesures expérimentales récentes rapportaient effectivement pour leur système un effet de la concentration sur la formation du réseau nanoporeux ou d'un autre réseau linéaire plus dense. Nous avons cherché à vérifier si ce modèle pouvait s'appliquer pour notre système et montré que ce n'était pas le cas.

La maîtrise du paramètre température devait nous permettre une approche plus fine. Ainsi, nous comprenons que notre système évolue au niveau des bords de domaines et qu'il est possible de le bloquer dans un état métastable.

Ces résultats permettent de reconsidérer un certain nombre de données expérimentales obtenues avant ce travail et d'envisager de nouvelles pistes pour solutionner certains problèmes rencontrés.

La suite de ce manuscrit vise à trouver des moyens de moduler les propriétés de notre système hôte-invité. Trois approches ont été envisagées pour étendre les propriétés de tamis moléculaire de notre système. Chacune passe par la synthèse de nouvelles molécules de la famille des TSB3,5 de sorte à conserver l'unité fonctionnelle « clip » tout en modifiant les caractéristiques de la nouvelle structure nid d'abeilles obtenue par rapport à celle de référence.

Une première piste, faisant l'objet du troisième chapitre, consiste à modifier la taille des cavités. Pour cela, trois stratégies ont été testées.

On a d'abord synthétisé des molécules ayant des longueurs de chaînes périphériques plus ou moins importantes. Cette approche, déjà utilisées pour d'autres architectures proches, a permis la formation de toute une gamme de réseaux nid d'abeilles. Mais notre travail va au-delà puisque nous montrons que les dimensions caractéristiques de ces réseaux, mesurées sur les images, sont en très bon accord avec nos prédictions théoriques. C'est l'aspect supplémentaire intéressant apporté par cette étude : un modèle qui prend en compte les caractéristiques du clip et profite des informations apportées par la présence de domaines énantiomères. On connaît par ce moyen la reconstruction théorique de chaque réseau et les dimensions des cavités en fonction de la longueur des chaînes périphériques des molécules. Cependant, nous avons montré que cette approche est limitée. En effet, plus la longueur des chaînes est importante plus la proportion de surface vide devient grande. Le système préférera alors former un réseau plus dense que le réseau en nid d'abeilles.

Il a alors été suggéré une deuxième stratégie pour obtenir des tailles de cavité plus grandes. Plutôt que d'agir sur la longueur des chaînes périphériques, il était possible d'étendre la structure conjuguée en modifiant le cœur des molécules. Cette approche semblait plausible puisque la part la plus importante de l'énergie d'adsorption des molécules sur la surface est apportée par la partie conjuguée. S'il a fallu adapter les conditions de formation de la structure, un réseau nanoporeux a bien été observé. Il a été montré que, contrairement à ce qu'on pouvait attendre, la structure en nid d'abeilles obtenue n'était pas fondée sur le clip tel qu'il avait été décrit pour les réseaux de TSB3,5. L'implication de parties conjuguées dans ce



nouveau « clip » a été mise en évidence. D'autre part les dimensions des cavités obtenues sont supérieures à celles des plus vastes cavités obtenues avec les TSB3,5.

La dernière série d'essais visait à obtenir des réseaux nanoporeux mixtes. De tels réseaux ont déjà été observés pour des molécules interagissant grâce à des liaisons hydrogène. La spécificité de notre travail réside dans le fait que les molécules sont capables d'interagir via des « clip ». Nous observons dans les différents cas étudiés la formation de domaines chacun constitué d'un seul type de molécules. Nous proposons un raisonnement aboutissant à la conclusion que pour obtenir un réseau mixte, celui-ci doit maximiser la densité par rapport à la formation de deux réseaux chacun constitués d'un seul type de molécule.

Le chapitre 4 détaille la seconde approche pour étendre les propriétés de notre structure en nid d'abeilles qui envisage la modification de la forme des cavités. Dans cette perspective, une piste de travail proposée s'avère originale. Il s'agit d'utiliser les effets liés à la parité. Si ces effets ont déjà été observés pour de nombreux systèmes, peu de travaux en tirent profit. Dans notre cas, seules les molécules ayant des chaînes comportant un nombre d'atome de carbone pair avaient été étudiées jusqu'à présent. Former des réseaux avec des molécules ayant des chaînes comportant un nombre d'atome de carbone impair semblait être une manière intéressante de modifier subtilement la forme des cavités. En effet, notre connaissance du clip et des paramètres de maille des structures déjà étudiées permettait d'anticiper. Les différences de comportement de molécules invitées dans les réseaux « pairs » et « impairs » ont permis de sonder la forme des cavités dans chaque cas et de mettre en évidence des différences y compris concernant des aspects dynamiques

Le chapitre 5 présente une étude prospective concernant la troisième piste pour étendre les propriétés de notre tamis moléculaire. Celle-ci vise à former une structure en nid d'abeilles ayant des cavités polaires de sorte à piéger d'autres types de molécule que les PAH. Pour cela, nous avons synthétisé des molécules de TSB3,5 portant une fonction alcool à l'extrémité d'une ou de plusieurs de leurs chaînes périphériques. Nous avons pu mettre en évidence que la présence de ces fonctions hydroxyles perturbe la formation des réseaux en nid d'abeilles attendus et ce de manière d'autant plus marquée que le nombre de fonctions polaires par molécule est élevé.

Lorsque la monocouche formée n'est pas régulière, nous avons constaté que l'introduction dans le milieu de molécules soigneusement choisies induit la formation de réseau en nid d'abeilles autour de ces molécules. Effet de gabarit, co-dépôts, conditions de dépôt (concentration de la solution et température du substrat), sont autant de points à étudier de

manière systématique pour tirer profit des possibilités qu'offrent les molécules de TSB portant des fonctions polaires.

L'effet de la concentration des solutions et de la température du substrat lors du dépôt, méritent d'être ultérieurement élucidé pour réaliser des monocouches de structure mieux contrôlée et généraliser ces résultats pour d'autres réseaux auto-assemblés. Ceci fait actuellement l'objet de travaux approfondis au sein du laboratoire.

D'autre part, nous avons montré que le système de tamis moléculaire 2D pouvait être adapté pour moduler sa sélectivité. A partir du modèle proposé qui permet de connaître précisément l'arrangement des molécules de TSB<sub>3,5</sub> en fonction de la longueur des chaînes périphériques, la taille des cavités est connue précisément. Leur géométrie peut être finement modifiée grâce aux effets liés à la parité des longueurs des chaînes périphériques. D'un point de vue théorique, il serait intéressant d'étudier de manière systématique les propriétés du réseau II. En effet, si l'on était capable de contrôler sa formation, celui-ci pourrait s'avérer intéressant pour étendre le champ d'action du tamis à des molécules de diamètre plus important.

D'un point de vue plus fondamental, rappelons que ces approches sont également un moyen d'influer sur la dynamique des molécules invitées au sein de la matrice.

Doter le système d'une sélectivité liée aux propriétés chimiques des molécules invitées, aspect évoqué dans le dernier chapitre de ce manuscrit, ouvrirait encore le champ d'action du système de tamis moléculaire et cette piste mériterait d'être poursuivie. Dans cette optique, le « marquage » des molécules<sup>82</sup> pourrait permettre de localiser les fonctions hydroxyles.

Les perspectives évoquées précédemment restent centrées sur les propriétés de tamis moléculaire de l'arrangement nanoporeux. Cependant d'autres voies peuvent être envisagées. Par exemple, le réseau en nid d'abeilles pourrait être utilisé comme masque pour greffer sélectivement sur le graphite différents types de molécules portant des sels de diazonium<sup>132</sup> comme cela a été fait pour des molécules de thiol chimisorbés sur une surface d'or au niveau des cavités formées par un réseau nanoporeux<sup>133</sup>.

# ANNEXES

## I. Microscopie à effet tunnel (STM)

### A. Compléments sur la microscopie à effet tunnel (STM)

#### 1. L'effet tunnel

Considérons un électron d'énergie cinétique  $E$ , se déplaçant de la gauche vers la droite et ayant à franchir une barrière de potentiel de hauteur  $U$  (Figure 106).

- D'un point de vue classique, si  $E > U$ , il est possible que l'électron franchisse la barrière, mais si  $E < U$ , la zone comprise entre les positions 0 et  $z_0$  est interdite.

D'un point de vue quantique, le problème est complètement différent. L'électron étant décrit par une fonction d'onde, il aura une probabilité non nulle de pénétrer la zone classiquement interdite.

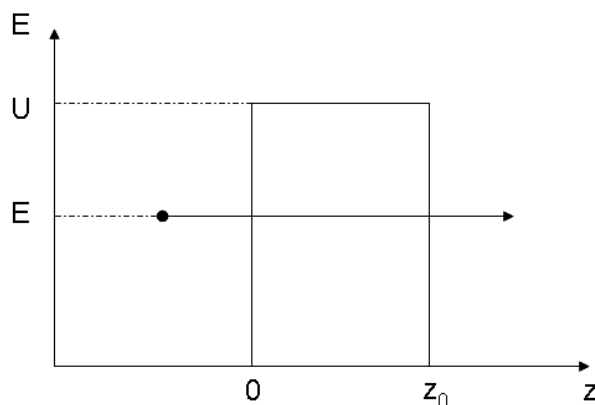


Figure 106 : Franchissement, par effet tunnel, d'une barrière de potentiel.

Il existe deux approches pour traiter l'effet tunnel.

La première considère un électron qui se déplace au cours du temps pour passer d'une électrode à une autre, séparées de quelques Å. Celui-ci est alors décrit en termes de paquets d'onde, localisés dans l'espace. Dans le cas où la barrière est suffisamment épaisse, le couplage entre les deux électrodes est faible et on peut calculer le courant tunnel par une approche perturbative, à partir des états propres des hamiltoniens des deux électrodes, considérées comme isolées. Des méthodes, dites de l'hamiltonien de transfert, permettent de traiter le problème. Il est cependant nécessaire de résoudre l'équation de Schrödinger dépendant du temps et *in fine*, il faut recourir à des calculs numériques.

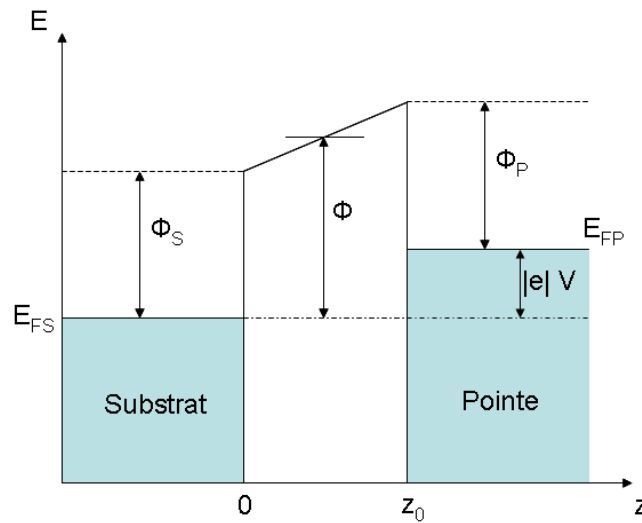
La seconde approche est stationnaire. C'est le parfait analogue du phénomène ondulatoire de la réflexion totale frustrée. On raisonne alors en termes de flux, constants au cours du temps

dans les trois régions de l'espace. Ces flux s'expriment en considérant une base d'ondes planes. On peut alors calculer, comme en physique des ondes, le coefficient de transmission de la barrière et en déduire le courant tunnel à travers celle-ci. Pour cela, il faut écrire les conditions aux limites vérifiées par les courants dans les différentes régions grâce à l'approximation semi-classique (méthode WKB) valable pour des formes de barrières simples, obtenir une formule analytique du coefficient de transmission, et donc du courant tunnel  $I_t$ .

Une jonction tunnel, polarisée à la tension  $V$  peut, en première approximation, être décrite par une barrière trapézoïdale (Figure 107). Si l'on considère les électrons libres, et que l'on a  $eV \ll \phi$  où  $\phi$  est le travail de sortie des métaux considérés et  $e$  la charge de l'électron, le courant tunnel s'écrit:

$$I_t \propto \frac{k}{z_0} V \exp(-2kz_0)$$

où  $k = \left(\frac{2m\phi}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}}$  avec  $\hbar$  constante de Planck et  $m$  masse de l'électron,



**Figure 107 : Diagramme d'énergie pour une jonction tunnel du microscope à effet tunnel polarisée à la tension  $V$ .**

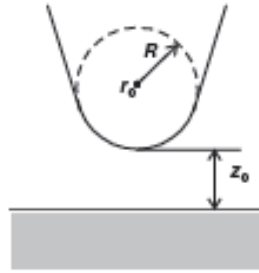
Cette expression fait apparaître la décroissance exponentielle du courant tunnel avec la distance pointe-échantillon  $z$  et l'influence de la hauteur de la barrière.

## 2. Evaluation du courant tunnel : modèle de Tersoff et Hamann<sup>134</sup>

L'expression du courant tunnel donnée précédemment ne prend pas en compte la structure électronique des électrodes. Il convient pour cela d'utiliser la méthode dite de l'hamiltonien

de transfert. Elle est basée sur le fait que, pour des barrières suffisamment épaisses, on peut considérer que la pointe et la surface sont isolées. En d'autres termes, le recouvrement entre les fonctions d'onde de la pointe et celles de la surface est faible. L'hamiltonien d'un tel système a été décrit par Bardeen<sup>135</sup>. Sur cette base, Tersoff et Hamann<sup>134,136</sup> ont donné une expression réaliste du courant tunnel, valable dans les limites suivantes :

- $kz_0 \gg 1$ , c'est-à-dire dans la limite des barrières épaisses et
- $kT \ll eV \ll \phi$ , à savoir dans la limite des tensions et températures faibles. Cette dernière est généralement respectée à température ambiante.



**Figure 108 : Géométrie pointe-échantillon d'après <sup>136</sup>.**

La géométrie du problème est représentée dans la Figure 108. Elle est suffisamment simple pour mener à bien les calculs tout en restant réaliste. La surface est modélisée par un plan infini et la pointe par un puits de potentiel sphérique de rayon  $R$ , centré en  $r_0$ . La fonction d'onde d'un électron de la pointe est donc asymptotiquement sphérique. Les travaux de sortie de la pointe et de l'échantillon sont, de plus, considérés égaux.

Ainsi, le courant tunnel a pour expression :

$$I_t = \frac{32\pi^3 \hbar^3 e^2}{(2m)^2} R^2 V \exp(2kR) D_p(E_F) \rho(\vec{r}_0, E_F)$$

où

- $D_p$  est la densité locale d'états électroniques de la pointe,
- $\rho(\vec{r}_0, E_F)$  la densité locale d'états électroniques de la surface au point  $r_0$  et

à l'énergie de Fermi  $E_F$ ,

- $k = (\frac{2m\phi}{\hbar^2})^{\frac{1}{2}}$
- $\hbar, m$  et  $e$  sont respectivement la constante de Planck, la masse et la charge de l'électron.

On retiendra de cette expression qu'elle fait intervenir les densités locales d'états électroniques de la pointe et de l'échantillon. Ainsi les images STM sont caractéristiques de la répartition spatiale des états électroniques de l'échantillon, couplés à ceux de la pointe. Les images ne doivent donc pas être interprétées comme une représentation directe de la topographie de l'échantillon, puisque les propriétés électroniques (et finalement chimiques) des électrodes influent sur le courant tunnel.

### **3. Applications à l'observation d'une surface de graphite**

Le substrat, classique en microscopie à effet tunnel (STM), utilisé dans le cadre de ce travail est du graphite synthétique, dit graphite HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite). Il est constitué de feuillets plans, de structure hexagonale, maintenus entre eux par les forces de van der Waals. Il est possible de le cliver facilement à l'aide d'un morceau de ruban adhésif. On obtient ainsi des surfaces atomiquement planes avec de larges terrasses (de plusieurs centaines de nm).

La structure atomique de la surface apparaît hexagonale centrée sur les images STM, alors qu'elle devrait être hexagonale simple (nid d'abeilles). De plus, la distance entre deux atomes ne correspond pas aux valeurs tabulées mesurées par d'autres techniques. C'est là qu'il faut bien garder à l'esprit que le microscope à effet tunnel ne mesure pas la structure géométrique des surfaces, mais leur structure électronique. Les images correspondent à des surfaces d'isodensité électronique. Du fait du décalage entre feuillets, il existe deux types d'atome en surface : ceux à l'aplomb d'un atome du feuillet inférieur (type  $\alpha$ ) et ceux sans atome en dessous (type  $\beta$ ) (Figure 109).

La distance séparant deux types d'atome identiques vaut 0,246 nm, correspondant à la valeur mesurée expérimentalement, ce qui signifie qu'on observe seulement des sites de nature identique.

L'interprétation de Tersoff et Hamann indiquant que le courant tunnel était fonction de la densité d'états au niveau de Fermi, celle-ci est plus importante pour les atomes de type  $\beta$  dont les électrons  $\pi$  n'interagissent pas avec ceux de la couche inférieure (contrairement aux  $\alpha$ ). Par conséquent, ce sont eux qui sont imagés.

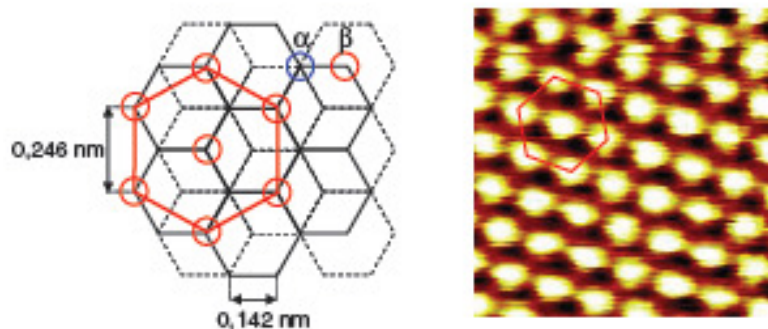


Figure 109 : A gauche, structure du graphite : les liaisons entre deux atomes sont représentées en traits noirs pleins pour le feuillet terminal, et en pointillés pour le feuillet sous-jacent. Il existe en surface deux types d'atome ( $\alpha$  et  $\beta$ ) surplombant ou non un atome du feuillet inférieur. Seuls les atomes de type  $\beta$  sont visibles, en conditions normales par STM. L'hexagone en rouge, reliant des atomes de type  $\beta$  est également représenté à droite, sur une image STM en mode courant (hauteur constante) d'un échantillon de graphite HOPG avec  $V_{éch} = 75$  mV. Les atomes de type  $\beta$  apparaissent comme des points brillants.

#### 4. Modes de balayage du STM

Il existe deux manières de construire une image en STM. Soit en mode hauteur (mode courant constant), soit en mode courant (mode hauteur constante).

##### a) Mode courant

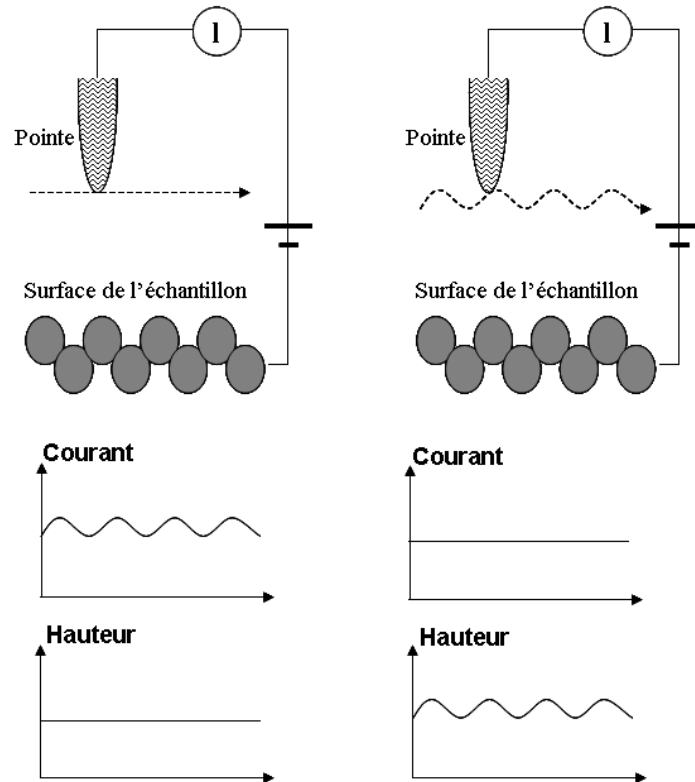
Le mode courant correspond à un balayage de la pointe à hauteur constante.

La pointe balaye un plan horizontal au-dessus de l'échantillon et le courant tunnel varie en fonction de la topographie et des propriétés électroniques de la surface sous la pointe. La valeur du courant tunnel reflète la topographie et la variation de la densité d'états de la surface. Remarquons que, dans le cadre de ce travail, les images obtenues des molécules organiques étudiées sur substrat de graphite HOPG, le sont principalement en mode courant. Ce mode de balayage permet d'obtenir des images moins déformées par une éventuelle dérive thermique, puisque l'acquisition est plus rapide qu'en mode hauteur.

##### b) Mode hauteur

Le mode hauteur correspond à un balayage de la pointe à courant constant.

Le microscope utilise une boucle de rétroaction pour garder le courant tunnel constant, à une valeur de consigne  $I_c$ , en ajustant la hauteur de balayage en chaque point de mesure. La pointe est maintenue à une distance quasi constante de l'échantillon. C'est donc la position en hauteur de la pointe en chaque point de mesure qui nous renseigne sur la surface.



**Figure 110 : Illustration des deux modes de balayage en STM.**

### **c) Remarques sur les deux modes de balayage du STM**

Chaque mode a ses avantages et ses inconvénients.

Le mode courant est celui qui permet de balayer la surface le plus rapidement car il n'y a pas à réguler la hauteur de la pointe, la boucle de rétroaction étant ouverte. En revanche, il n'est utilisable que pour des surfaces planes, puisque la pointe heurterait toute aspérité de la surface et en serait endommagée.

Voici la raison pour laquelle le mode hauteur est particulièrement indiqué pour l'observation de surfaces rugueuses (présentant par exemple des marches atomiques) avec une grande précision, même si l'acquisition prend plus de temps qu'en mode courant.



## ***B. Description du dispositif expérimental et méthode***

Nous allons à présent décrire le microscope à effet tunnel (STM) utilisé ainsi que le système de gestion de la température, le dispositif à effet Peltier, et la manière dont nous avons travaillé à l'interface liquide-solide avec pour substrat le graphite HOPG.

### **1. Description du microscope utilisé**

Le microscope à effet tunnel utilisé au cours de cette thèse a été conçu et réalisé au sein du service au CEA, tant pour la partie mécanique qu'électronique. Cette dernière a été conçue par Laurent Pham Van et les logiciels de pilotage ont été écrits par Fabrice Charra.

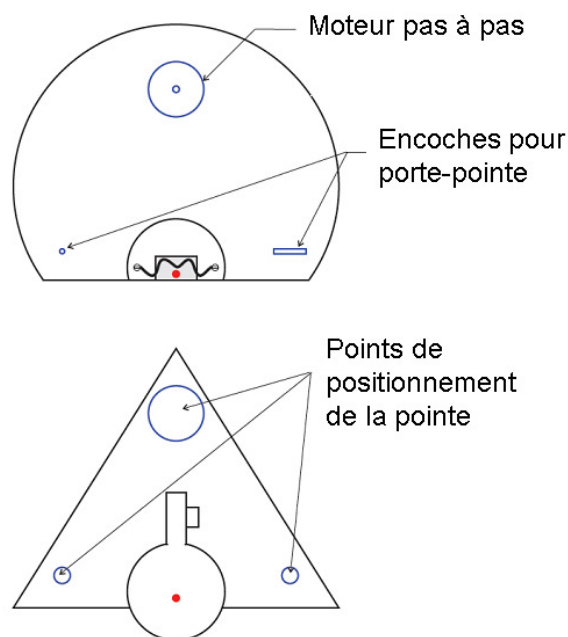
#### **a) Partie mécanique**

##### ***(1) Isolation des vibrations***

Afin de s'affranchir des vibrations d'origine mécanique, la table sur laquelle est placé le microscope possède une suspension à air comprimé. D'autre part, pour profiter d'une bonne isolation acoustique, le microscope se trouve dans une pièce, l'utilisateur le pilotant de l'extérieur.

##### ***(2) Description du microscope***

Le microscope est constitué d'une partie mobile, sur laquelle vient se fixer la pointe, et du porte-échantillon (Figure 111).



**Figure 111 : En bas, le porte-pointe, en haut, la partie fixe sur laquelle on pose l'échantillon.**

### (a) Le porte-pointe

Pour pouvoir balayer l'échantillon, la pointe doit être mobile dans les trois directions de l'espace : parallèlement à la surface (en x et y) pour pouvoir la balayer et en z pour ajuster la distance pointe-surface.

La pointe est fixée sur une céramique piézoélectrique qui va permettre des déplacements très fins de celle-ci (au centième d'Å près). La céramique utilisée (Figure 112) est cylindrique et est séparée en quatre parties reliées à des électrodes indépendantes qui, deux à deux, assurent les déplacements horizontaux de la pointe. Le centre de la céramique est relié à une cinquième électrode qui contrôle le déplacement vertical.

On peut régler manuellement (via des vis de réglage) la hauteur de l'ensemble, ce qui permet d'approcher grossièrement à l'œil la pointe de l'échantillon. L'approche plus fine, permettant le contact tunnel, s'effectuera grâce à un moteur pas à pas contrôlé par ordinateur.

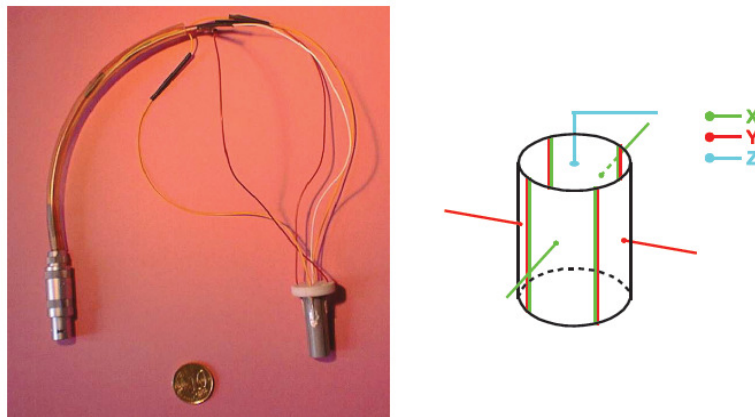
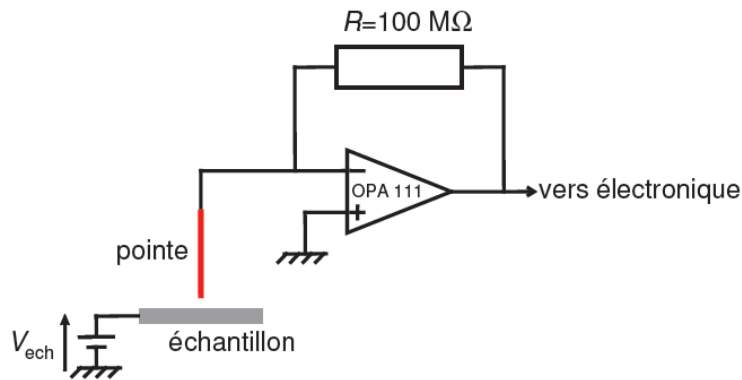


Figure 112 : Céramique piézoélectrique commandant les déplacements fins de la pointe.

### (b) Schéma électrique

Voir la Figure 113.

- L'échantillon est porté à une tension fixe, choisie par l'utilisateur, le contact électrique étant assuré par un "ressort" (en fait une corde de piano), qui le maintient de plus en position fixe.
- La pointe, isolée de la céramique piézoélectrique par une autre céramique est à la masse virtuelle d'un convertisseur courant-tension.
- Le tout est relié à une électronique de contrôle permettant de choisir la tension  $V_{éch}$  et le courant tunnel  $I_t$  à appliquer.



**Figure 113 : Schéma électrique de la jonction tunnel et de la conversion courant-tension : la différence de potentiel appliquée entre l'échantillon et la pointe est  $V_{ech}$ , la pointe est à la masse virtuelle du montage transimpédance qui permet d'amplifier le courant tunnel pour le mesurer.**

### (c) Mesure du courant tunnel

Il s'agit de mesurer des courants de l'ordre de quelques pA à quelques nA.

Un montage transimpédance permet d'amplifier le courant tunnel et donc de le mesurer. Pour ce faire, il faut absolument s'affranchir de tous courants parasites. On effectue plusieurs mesures de  $I_t$  qu'on moyenne pour limiter les erreurs de "lecture". De plus, on utilise une boucle de rétroaction qui modifiera progressivement la hauteur de la pointe pour que le courant tunnel atteigne bien la valeur de consigne (cas d'une image en mode hauteur, c'est-à-dire à courant constant). Le nombre de mesures sur lesquelles on moyenne  $I_t$ , le nombre de pas de rétroaction et l'amplitude de déplacement en z de la pointe à chaque pas sont au choix de l'utilisateur qui doit faire un compromis entre la précision de la régulation et la vitesse de balayage.

### (3) Etalonnage des déplacements

La première application historique du STM a été l'obtention d'images de surface avec une résolution atomique. Il est, par exemple, relativement aisé de voir les atomes d'une surface de carbone graphite fraîchement clivé. Ceci permet d'étalonner les déplacements (x;y;z) de la pointe en fonction des tensions appliquées à la céramique (Figure 114).

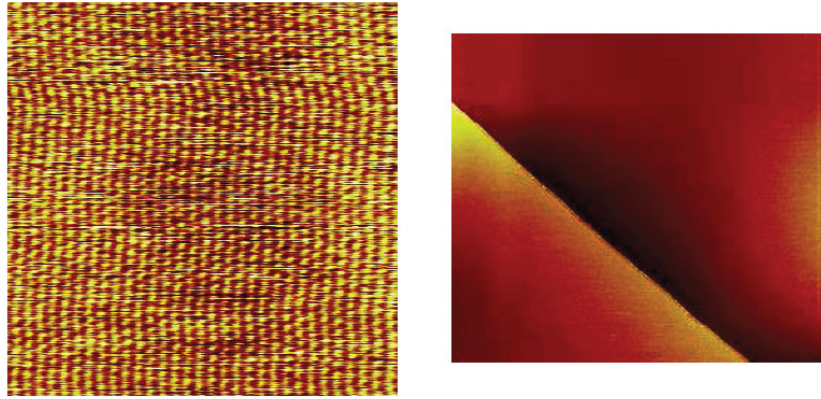


Figure 114 : A gauche : réseau atomique de carbone graphite pour la calibration en x-y de la céramique piézoélectrique ; ondulations liées à la dérive de la céramique piézoélectrique. A droite : Marche entre feuillets monoatomiques de graphite permettant la calibration en z.

## b) Partie électronique

### (1) *L'architecture numérique*

Pour enregistrer l'image d'une surface avec un microscope à effet tunnel, la méthode consiste à approcher une pointe assez près (quelques dizaines d'angströms) pour pouvoir mesurer un courant tunnel. Ensuite, on déplace la pointe au-dessus de l'échantillon (on parlera de balayage, ou "scan" en mauvais français) en conservant le courant tunnel constant. Pour ce faire, on utilise une boucle de rétroaction classique comparant le courant tunnel mesuré à une valeur de consigne et on ajuste la hauteur de la pointe pour minimiser l'erreur. Les variations de hauteur de pointe, au cours du balayage à  $I_t$  constante, sont alors le reflet de la topographie (ou plus exactement de la densité d'état électronique) de la surface.

Notons qu'il est possible, à l'inverse, de conserver la hauteur constante lors du balayage.

Le système de pilotage d'un STM a donc l'architecture suivante :

- mesure du courant tunnel (valeur d'entrée),
- envoi au microscope des ordres suivants (valeurs de sortie) :
  - tension de polarisation de la jonction  $V_{éch}$ ,
  - tensions VX ; VY ; VZ à appliquer à la céramique piézoélectrique contrôlant les mouvements de la pointe dans l'espace.

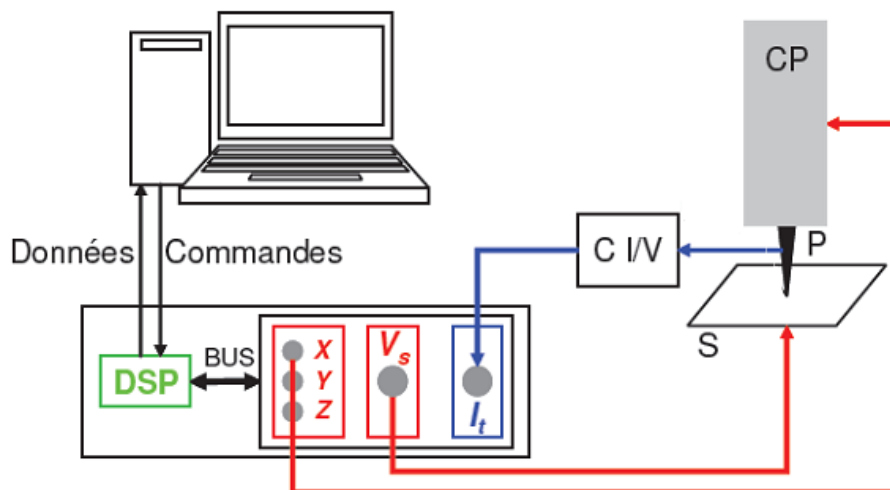
Les premiers systèmes de pilotage de microscopes à effet tunnel étaient entièrement analogiques et sont progressivement devenus numériques comme celui utilisé dans ce travail (Figure 115). Il s'articule autour d'une carte comportant un DSP (Digital Signal Processor

Analog Devices ADSP 21010) programmé et possédant une mémoire propre et un système de communication entre le DSP et un ordinateur d'une part, et d'un bus de communication entre le DSP et les différentes cartes d'entrée et de sortie d'autre part.

A l'autre bout de la chaîne, l'utilisateur, via une interface informatique, définit les paramètres d'acquisition :

- la taille de l'image (de quelques  $\text{\AA}^2$  à  $1 \mu\text{m}^2$ ),
- son orientation,
- la résolution spatiale, c'est à dire le nombre de pixels par image (en général  $256 \times 256$  ou  $512 \times 512$ ),
- la tension de polarisation  $V_{\text{éch}}$  de l'échantillon (quelques 10 mV à quelques V),
- le courant de consigne  $I_c$  (quelques 10 pA à quelques 10 nA),
- la vitesse de balayage, imposée dans notre cas par le nombre de mesures effectuées sur chaque pixel (voir ci-dessous) et
- le gain de la boucle de rétroaction.

A partir de ces valeurs, le DSP gère de façon autonome l'asservissement de la hauteur de la pointe sur le courant tunnel. Il pilote également le déplacement latéral de la pointe.



**Figure 115 : Principe de fonctionnement du système de pilotage du STM.** Les cartes de sortie sont représentées en rouge et la carte d'entrée en bleu. La jonction tunnel est constituée du substrat (S) fixe et de la pointe (P) mobile. Les mouvements de la pointe sont générés par une céramique piézoélectrique (CP) reliée à la carte de sortie (X;Y;Z), tandis que la jonction est polarisée via la carte de sortie  $V_{\text{éch}}$ . Le courant est mesuré au niveau de la pointe et converti en tension (C I/V) au même endroit pour minimiser le bruit électrique, puis envoyé à la carte d'entrée  $I_t$ . Les cartes communiquent avec le DSP via un BUS. Le DSP envoie les données mesurées ( $I_t$  ; z) à un ordinateur qui lui envoie les commandes de l'utilisateur.

## (2) Acquisition de base

Sur la Figure 116 est schématisée l'activité gérée par le DSP pour les paramètres de mesure suivants : on enregistre 8 x 8 pixels par image et sur chaque pixel, on passe  $n1 \times n2 \times 10 \mu s$ , où :

- $n1$  représente le nombre de mesures de  $I_t$  sur lesquelles on fait une moyenne pour évaluer la valeur du courant tunnel : la valeur retenue est la moyenne des  $n1$  mesures (ici  $n1 = 2$ , mais en général, on utilise  $n1 = 8$ ),
- $n2$  représente le nombre de pas régulation (ici,  $n2 = 4$  en en général,  $n2$  varie de 4 à 32 en fonction de la taille de l'image et de la rugosité de la surface) et
- $10 \mu s$  est l'intervalle entre deux actions (fixé à  $200 \times \frac{1}{20MHz}$  où 20 MHz est la fréquence d'horloge du DSP. Cette durée permet au DSP de d'effectuer jusqu'à 200 instructions gérées par ordre de priorité : la régulation passe en premier, il faut ensuite savoir si on se trouve en fin de pixel, de ligne ou d'image...).

Ces paramètres ne sont pas réalistes (cf. valeurs usuelles données précédemment) mais ils permettent de donner une idée correcte de l'enchaînement des actions du DSP au cours de l'acquisition d'une image.

La régulation repose sur une boucle de rétroaction à gain uniquement proportionnel.

Sur chaque pixel de l'image, on compare la mesure du courant tunnel  $I_t$  au courant de consigne et on modifie la hauteur de la pointe pour minimiser l'erreur. Cette opération est réitérée  $n2$  fois (ici,  $n2 = 4$ ), le but étant qu'à la fin du pixel, la hauteur de la pointe soit parfaitement ajustée pour avoir  $I_t = I_c$ . Afin de minimiser les erreurs sur l'évaluation de  $I_t$ , à chaque itération de la boucle de rétroaction, on effectue  $n1$  fois la mesure de  $I_t$ , et on prend la moyenne des  $n1$  valeurs.

Les mouvements de la pointe sont gérés de la façon suivante : l'incrément de la tension sur les électrodes X de la céramique piézoélectrique marque le début d'un pixel.

La valeur de cet incrément dépend de la taille de l'image choisie par l'utilisateur. Si on change de ligne, il faut aussi incrémenter de la même valeur la tension sur les électrodes Y (Ceci est valable si on balaye dans une direction parallèle à X. Ce n'est cependant pas toujours le cas, et alors, les tensions des électrodes sont incrémentées à chaque pixel, d'une valeur dépendant de l'angle entre X et la direction de balayage rapide.). Au début d'un pixel, la pointe est maintenue à la même hauteur qu'à la fin du pixel précédent. Au cours d'un pixel, la hauteur de la pointe change  $n2$  fois pour minimiser l'erreur de la boucle de rétroaction.

A la fin du pixel, le DSP mémorise la valeur finale de  $z$ , la valeur finale de  $I_r$  et la valeur moyenne de  $I_r$  sur tout le pixel. A la fin d'une ligne, les données sélectionnées par l'utilisateur sont envoyées à l'ordinateur. La valeur finale de  $I_r$  nous permet de savoir si le gain de la boucle et le nombre  $n_2$  d'itérations sont bien appropriés. Grâce à ces données, on peut visualiser en temps réel les images (topographie, courant) en cours d'acquisition. L'utilisateur peut à tout moment ajuster les valeurs du courant de consigne et de la tension, changer la taille de l'image ou la zone de l'échantillon explorée et l'orientation. Notons ici quelques fonctionnalités intéressantes du logiciel :

- on enregistre les deux directions de balayage rapide, ce que peu d'électroniques commerciales font. Ainsi, on peut aisément détecter un bruit parasite. En effet, une perturbation d'origine électrique, par exemple, et périodique au cours du temps en général, se repère instantanément si, comme indiqué Figure 116, on place côte à côte les images aller et retour (ces termes indiquent toujours, dans le manuscrit, la direction de balayage rapide). Si tout est normal, les deux images sont parfaitement identiques, et en présence d'un bruit périodique, on voit apparaître sur les deux images des lignes symétriques par rapport à l'axe Y.
- Le choix de l'orientation de l'image permet d'aligner la direction de balayage rapide sur la ligne de moindre pente de la zone. Ceci est particulièrement indiqué lorsqu'on souhaite acquérir une image rapidement, et qu'on n'a alors que peu de temps à accorder à la régulation du courant. C'est particulièrement important pour réaliser des images de molécules à petite échelle. En effet, la dérive thermique prend des proportions importantes, et donc la régulation doit être rapide pour imager vite.

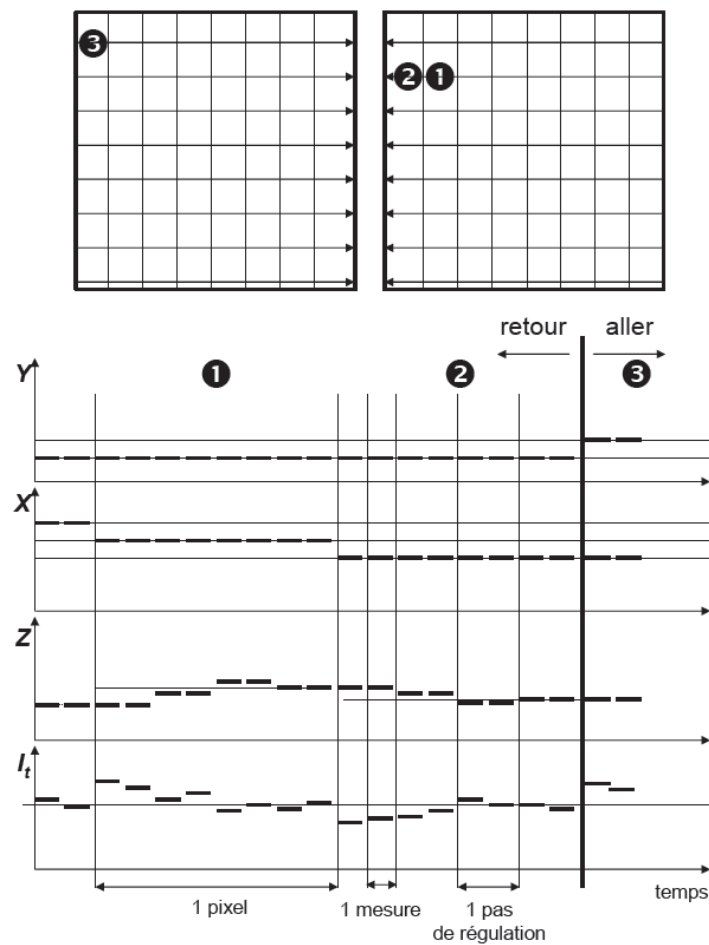
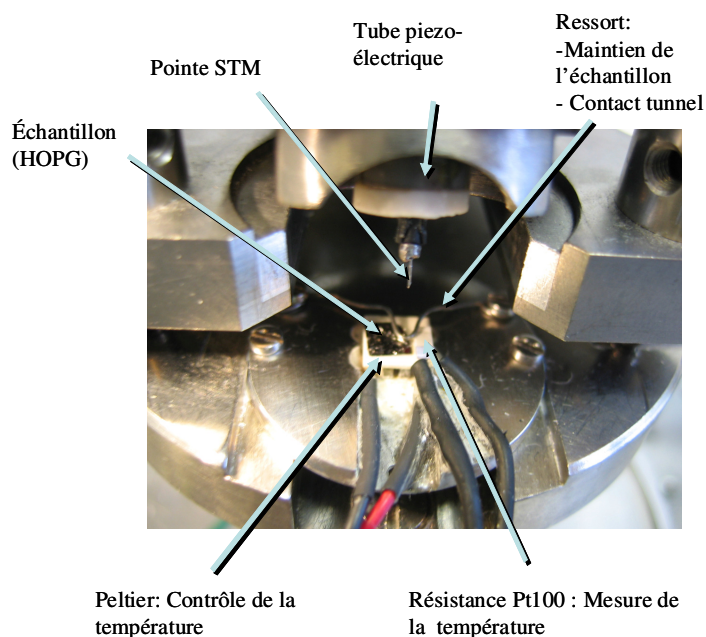


Figure 116 : Principe d'acquisition des mesures. En haut, représentation schématique d'une image 8 x 8 pixels enregistrée dans les deux sens de balayage rapide. En bas : activité du DSP sur les pixels notés 1, 2 et 3.

## 2. Le dispositif de contrôle de température

Afin de réaliser des images STM à différentes températures, a été ajouté un dispositif à effet Peltier placé directement sous l'échantillon. Une sonde de température de « Pt100 », collée directement sur le dispositif à effet Peltier, permet la mesure en temps réel de la température, avec une résolution au demi-degré près.





**Figure 117 : Photographie du dispositif expérimental du microscope à effet tunnel fonctionnant à l'interface liquide-solide et faisant apparaître le dispositif à effet Peltier.**

### 3. Méthode

#### a) Pointe

Les pointes utilisées sont coupées mécaniquement à partir d'un fil de platine iridié (Pt-Ir 90/10) de diamètre 0,25 mm (provenance Goodfellow). Elles sont renouvelées à chaque expérience.

#### b) Substrat

Le substrat utilisé est le graphite HOPG sous forme d'échantillon carré de 1 cm de côté et de 2 mm d'épaisseur (provenance Goodfellow). Il est systématiquement clivé à l'aide d'un morceau de ruban adhésif avant chaque expérience<sup>137</sup>, afin d'obtenir une surface propre comportant des terrasses plates à l'échelle atomique pouvant atteindre le micron carré.

#### c) Solutions

Les solutions sont préparées dans du 1-phényloctane (98%, Aldrich) ou du 1-bromonaphtalène (97%, Aldrich). Dans un premier temps, la concentration de ces solutions n'a pas été évaluée systématiquement. Pour les expériences où il était important de connaître la concentration, un spectromètre UV-visible a été utilisé pour déterminer cette dernière à partir de la relation de Beer Lambert.

#### **d) Images**

Les caractéristiques des images présentées sont indiquées dans leurs légendes. A défaut, elles sont acquises pour des valeurs du courant tunnel  $I_t$  comprises entre 10 et 20 pA et de tension de polarisation  $V_{éch}$  de l'échantillon comprises entre -800 et -1000 mV. Elles sont parfois corrigées de la dérive thermique grâce au logiciel Imago développé au laboratoire.

## II. Synthèse

### A. Remarques générales

Les composés ont été synthétisés dans le but d'étudier leur auto-assemblage par microscopie à effet tunnel. L'analyse des composés a donc été réalisée principalement par résonance magnétique nucléaire (RMN), qui a fourni les informations nécessaires pour confirmer la structure attendue.

D'autres analyses (spectrométrie de masse, microanalyse...) devraient être effectuées pour être rigoureux.

### 1. Réactifs et solvants

Les solvants anhydres sont distillés avant leur utilisation, et sont rapportés dans le Tableau 9 suivant.

Solvant / Réactif distillé	Agent desséchant
Diméthylformamide	Hydruure de calcium
Éther diéthylique	Hydruure de calcium
Tétrahydrofurane	Sodium, Benzophénone

Tableau 9 : Agents desséchants utilisés pour la distillation sous azote de différents solvants.

Le diméthylformamide séché avec de l'hydruure de calcium est filtré puis distillé sous pression réduite et conservé sur tamis moléculaire 4Å. Pour les extractions et les chromatographies sur colonne, les solvants utilisés sont de qualité technique. Tous les produits et réactifs commerciaux sont utilisés sans traitement préalable.

### 2. Techniques expérimentales

#### a) Chromatographie sur couche mince (CCM)

Les chromatographies sur couches minces sont effectuées sur des feuilles d'aluminium recouvertes de 0,2 mm de gel de silice 60F254 de la société Merck.

#### b) Chromatographie sur colonne (CC)

Les purifications sont réalisées à l'aide de gel de silice (Si 60, 40-63 µm, Merck).

#### c) Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les spectres de résonance magnétique nucléaire ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) sont enregistrés avec des appareils de la marque Bruker.

Les spectres de résonance magnétique nucléaire  $^1\text{H}$  sont enregistrés avec des spectromètres cadencés à 200 ou 250 MHz. L'étalon interne est le chloroforme (7,26 ppm), le

dichlorométhane (5,30 ppm), le méthanol (3,31 ppm) ou le diméthylsulfoxyde (2,49 ppm) pour la résonance des protons.

Les spectres de résonance magnétique nucléaire  $^{13}\text{C}$  sont enregistrés avec des spectromètres cadencés à 50 ou 63 MHz. L'étalon interne est le chloroforme (77,00 ppm) ou le méthanol (53,52 ppm) pour la résonance des carbones.

Les attributions sont données de la façon suivante : déplacement chimique en parties par million (ppm) par rapport à la référence interne puis, entre parenthèses : multiplicité du signal exprimée par les abréviations suivantes : s (singulet), d (doublet), t (triplet), q (quadruplet), m (multiplet) et dd (doublet de doublet) ; constante(s) de couplage ; nombre de protons impliqués.

## ***B. Modes opératoires***

### **1. Procédures générales**

#### **a) Procédure A, réaction de Williamson**

Une solution de benzaldéhyde portant une ou deux fonctions hydroxy, de bromoalcane (1 ou 2 équivalents selon le nombre de fonction hydroxy à substituer) et de carbonate de potassium (1 à 2 équivalents selon le nombre de fonction hydroxy à substituer) dans du diméthylformamide (0,3 mL par mmol de carbonate de potassium) est chauffée à reflux pendant une nuit. Le milieu réactionnel est ensuite ramené à température ambiante. Après filtration sur Célite® et évaporation du solvant, le résidu est repris avec du dichlorométhane. La phase organique est lavée avec une solution saturée de chlorure de sodium, séchée avec du sulfate de magnésium anhydre et évaporée sous pression réduite. Le produit brut est alors purifié par différentes techniques précisées pour chaque cas (recristallisation ou chromatographie sur colonne de gel de silice en éluant avec un mélange adapté).

#### **b) Procédure B, réaction de Wittig-Horner**

Sous atmosphère d'azote, à une solution de benzène substitué par une, deux ou trois fonctions phosphonate, on ajoute un, deux ou trois équivalents de benzaldéhyde dans du tétrahydrofurane distillé (10 mL par mmol de phosphonate). Du t-BuOK (1,5 équivalents par fonction phosphonate que l'on veut substituer) est ensuite additionné, par portions. Après 1 h d'agitation à température ambiante, le produit brut est concentré sous vide et repris à l'acétate d'éthyle. La phase organique est lavée avec une solution saturée de chlorure de sodium, séchée avec du sulfate de magnésium anhydre et évaporée sous pression réduite. Le produit

brut a été purifié par différentes techniques (recristallisation ou chromatographie sur colonne de gel de silice en éluant avec un mélange adapté).

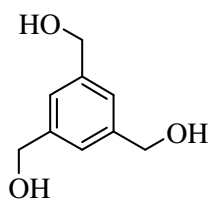
### c) Procédure C, protection des fonctions alcool

On prépare, sous atmosphère d'azote, une solution du composé portant une à six fonctions OH dans du diméthylformamide distillé. On ajoute un excès d'imidazole (5 équivalents par fonction), ainsi que 2,5 équivalents de TBDMSCl par fonction OH. Le milieu réactionnel est agité à 45 °C pendant 36 h. La réaction est arrêtée par addition d'eau. La phase aqueuse est extraite à l'acétate d'éthyle. La phase organique est lavée avec une solution saturée de chlorure de sodium, séchée avec du sulfate de magnésium anhydre, filtrée et évaporée sous pression réduite. Le produit brut est purifié par chromatographie sur gel de silice.

### d) Procédure D, déprotection des fonctions OTBDMS

Les composés isolés avec des fonctions OH protégées via des groupements OTBDMS sont déprotégés de façon classique : après dissolution dans de l'acétone, on ajoute une solution aqueuse de HCl à 1,5 mol.L<sup>-1</sup> (environ le même volume). Le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 48 h. L'ajout d'une certaine quantité d'eau permet alors de faire précipiter le produit, ce dernier étant filtré sur fritté, lavé à l'eau puis à l'éther de pétrole. Le solide obtenu est séché sous vide.

## 2. Composés synthétisés

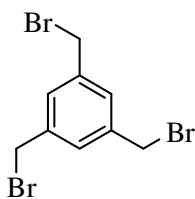


Composé 1

Le Composé 1 est préparé en utilisant les conditions décrites par Boursmiche et al.<sup>138</sup> et obtenu avec un rendement de 82%.

Réactifs-Réactants	Masse (g)	Nombre de moles (mmol)	Équivalents
Triméthyl-1,3,5-benzènetricarboxylate	10,03	39,8	1,0
LiAlH <sub>4</sub>	4,51	118,8	3,0
Composé 1	5,50	32,7	0,8

RMN 1H (250 MHz, MeOD, δ) : 7,26 (s, 3 H) ; 4,61 (s, 6 H) ; RMN 13C (63 MHz, MeOD, δ) : 142,85 ; 125,43 ; 65,04 ; RMN 13C (63 MHz, MeOD, δ) : 142,85 ; 125,43 ; 65,04.

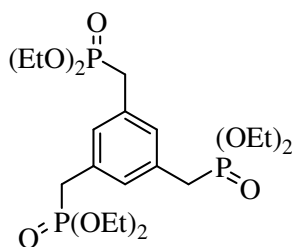


**Composé 2**

Le Composé 2 est préparé en utilisant les conditions décrites par Boursmiche et al.<sup>138</sup> et obtenu avec un rendement de 90%.

Réactifs-Réactants	Masse (g)	Nombre de moles (mmol)	Équivalents
Composé 1	5,00	29,7	1,0
PBr <sub>3</sub>	32,23	118,9	4,0
Composé 2	9,60	26,9	0,9

RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ) : 7,35 (s, 3 H) ; 4,46 (s, 6 H).

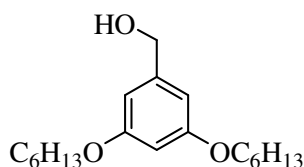


**Composé 3**

Le Composé 3 est préparé par réaction d'Arbusov<sup>107</sup>, entre le Composé 2 (8,6 g, 24,1 mmol) et du triéthyl phosphite (14,41 g, 86,8 mmol). Le mélange, sous agitation, est chauffé à 140 °C pendant 12 h. Le milieu réactionnel est alors refroidi et l'excès de triéthyl phosphite et de bromoéthane est évaporé sous pression réduite. Le produit souhaité est obtenu sous forme d'huile avec un rendement de 94% (12 g).

Réactifs-Réactants	Masse (g)	Nombre de moles (mmol)	Équivalents
Composé 2	8,60	24,1	1,0
P(OEt) <sub>3</sub>	14,42	86,8	3,6
Composé 3	12,00	22,7	0,9

RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ) : 7,05 (q, J = 2,5 Hz, 3 H) ; 3,93 (m, 12 H) ; 3,03 (d, J = 22,5 Hz, 6 H) ; 1,17 (t, J = 7,5 Hz, 18 H).

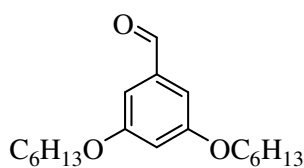


**Composé 4**

Le Composé 4 est préparé par réaction de Williamson (procédure A) à partir d'alcool 3,5-dihydroxy benzylique et 2 équivalents de bromohexane. On isole 3,8 g de solide blanc (rendement de 88%).

Réactifs-Réactants	Masse (g)	Nombre de moles (mmol)	Équivalents
alcool 3,5-dihydroxy benzylique			
benzylique	1,96	14,0	1,0
BrC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	4,62	28,0	2,0
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	7,73	55,9	4,0
Composé 4	3,80	12,3	0,9

RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ) : 6,49 (d, J = 2,5 Hz, 2 H) ; 6,35 (t, J = 2,5 Hz, 1 H) ; 4,58 (s, 2 H) ; 3,91 (t, J = 6,5 Hz, 4 H) ; 1,75 (m, 4 H) ; 1,49-1,29 (m, 12 H) ; 0,92 (t, J = 6,5 Hz, 6 H).

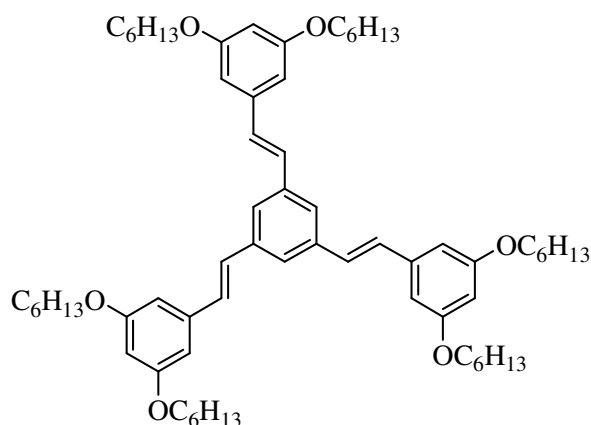


**Composé 5**

Le Composé 4 (1 équivalent) et le chlorochromate de pyridinium (PCC) (1,2 équivalents) sont mis en solution dans le dichlorométhane anhydre (50 mL) et agités pendant 1 h 30 à température ambiante. Le mélange est alors filtré sur Célite®, rincé au dichlorométhane, et le filtrat est concentré sous vide. Le produit brut est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice en éluant avec un mélange de dichlorométhane et d'éther de pétrole (5:5) pour mener à 3,33 g de solide blanc (rendement 88%).

Réactifs-Réactants	Masse (g)	Nombre de moles (mmol)	Équivalents
Composé 4	3,80	12,3	1,0
PCC	3,19	14,7	1,2
Composé 5	3,33	10,9	0,8

RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ) : 9,88 (s, 1 H) ; 6,98 (d, J = 2,5 Hz, 2 H) ; 6,69 (t, J = 2,5 Hz, 1 H) ; 3,97 (t, J = 6,5 Hz, 4 H) ; 1,78 (m, 4 H) ; 1,51-1,30 (m, 12 H) ; 0,90 (t, J = 7,5 Hz, 6 H).

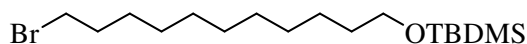


**Composé 6**

Le Composé 6 est préparé par réaction de Wittig-Horner (procédure B) entre le triphosphonate (Composé 3) et 3 équivalents de Composé 5. Le produit brut est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice en éluant avec un mélange de dichlorométhane et d'éther de pétrole (1:9) pour conduire à 197 mg de produit (rendement 53%).

Réactifs-Réactants	Masse (mg)	Nombre de moles (mmol)	Équivalents
Composé 3	200	0,4	1,0
Composé 5	350	1,1	3
t-BuOK	140	1,2	3,3
Composé 6	197	0,2	0,5

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$ ) : 7,53 (s, 3 H) ; 7,13 (s, 6 H) ; 6,71 (d,  $J = 2,5$  Hz, 6 H) ; 6,41 (t,  $J = 2,5$  Hz, 3 H) ; 3,99 (t,  $J = 7,5$  Hz, 12 H) ; 1,80 (m, 12 H) ; 1,53-1,29 (m, 36 H) ; 0,96 (t,  $J = 7,5$  Hz, 18 H) ; RMN  $^{13}\text{C}$  (63 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 160,79 ; 139,18 ; 138,12 ; 129,49 ; 128,57 ; 124,12 ; 105,17 ; 101,19 ; 68,26 ; 31,83 ; 29,48 ; 25,93 ; 22,95 ; 14,04.



**Composé 7**

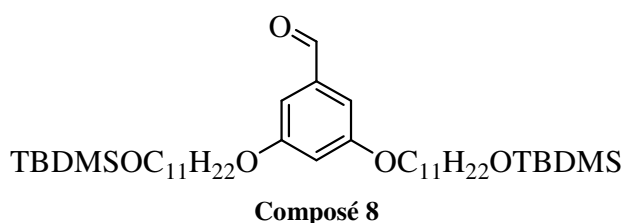
5 g de 11-bromo-1-undecanol sont protégés selon la procédure C.

Le traitement final du brut réactionnel consiste en une purification par chromatographie sur gel de silice : après élution avec de l'éther de pétrole (éliminer le TBDMSCl résiduel), on augmente la polarité de l'éluant par ajout croissant de pourcentage de dichlorométhane (jusqu'à 100%), ce qui permet de récupérer 6,5 g d'une huile jaune pâle avec un rendement de 90%.



Réactifs-Réactants	Masse (g)	Nombre de moles (mmol)	Équivalents
11-bromo-1-undécanol	5,00	19,9	1,0
TBDMSCl	7,50	49,8	2,5
Imidazole	6,78	99,5	5,0
Composé 7	6,50	17,8	0,9

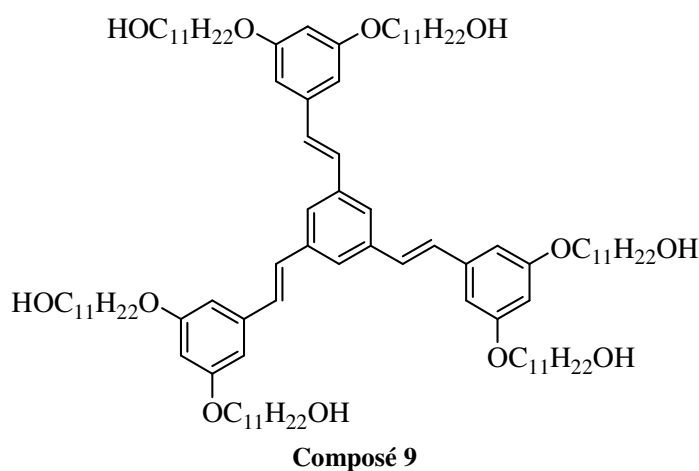
RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$ ) : 3,58 (t,  $J = 7,5$  Hz, 2 H) ; 3,52 (t,  $J = 7,5$  Hz, 2 H) ; 1,75 (m,  $J = 7,5$  Hz, 2 H) ; 1,45 (m, 4 H) ; 1,28 (s, 12 H) ; 0,88 (t,  $J = 2,5$  Hz, 9 H) ; 0,03 (t,  $J = 2,5$  Hz, 6 H).



Le Composé 8 est préparé par réaction de Williamson (procédure A). Le produit brut est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice en éluant avec un mélange de dichlorométhane et d'acétate d'éthyle (6:4) pour obtenir un solide blanc (647 mg, 17%).

Réactifs-Réactants	Masse	Nombre de moles (mmol)	Équivalents
3,5-dihydroxybenzaldéhyde	745 mg	5,4	1,0
Composé 7	3,88 g	10,6	2,0
$\text{K}_2\text{CO}_3$	2,98 g	21,6	4,0
Composé 8	647 mg	0,9	0,2

RMN  $^1\text{H}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 9,88 (s, 1 H) ; 6,97 (s, 2 H) ; 6,69 (t,  $J = 2,0$  Hz, 1 H) ; 3,98 (t,  $J = 7,0$  Hz, 4 H) ; 3,59 (t,  $J = 7,0$  Hz, 4 H) ; 1,67 (m, 4 H) ; 1,49 (m, 28 H) ; 1,29 (s, 28 H) ; 0,89 (t,  $J = 3,0$  Hz, 18 H) ; 0,05 (t,  $J = 3,0$  Hz, 12 H).



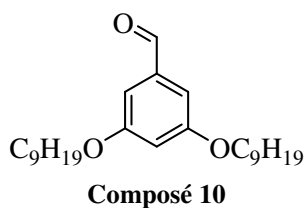
Le Composé 9 est préparé en deux étapes successives.

- Une réaction de Wittig-Horner (procédure B) entre le triphosphonate (Composé 3) et 3 équivalents de Composé 8. Le produit brut est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice en éluant avec un mélange de dichlorométhane et d'éther de pétrole (5:5). 261 mg de produit protégé ont été obtenu.
- La déprotection des fonctions OTBDMS (procédure D) avec 5 mL d'acide.

Le rendement global sur ces deux étapes est de 35% (79 mg de solide blanc).

Réactifs-Réactants	Masse (mg)	Nombre de moles (mmol)	Équivalents
Composé 3	80	0,2	1,0
Composé 8	322	0,4	3,0
t-BuOK	51	0,5	3,0
Composé 9	79	0,1	0,3

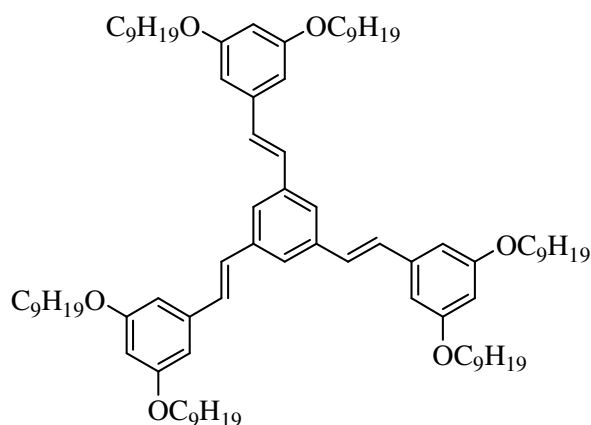
RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 7,53 (s, 3 H) ; 7,11 (s, 6 H) ; 6,69 (d,  $J = 2,5$  Hz, 6 H) ; 6,41 (t,  $J = 2,5$  Hz, 3 H) ; 3,99 (t,  $J = 7,5$  Hz, 12 H) ; 3,65 (t,  $J = 7,5$  Hz, 12 H) ; 1,80 (m, 12 H) ; 1,50-1,25 (m, 96 H).



Le Composé 10 est préparé par réaction de Williamson (procédure A) à partir de 3,5-dihydroxy benzaldéhyde et 2 équivalents de bromononane. On isole 285 mg de solide blanc (rendement de 67%).

Réactifs-Réactants	Masse (mg)	Nombre de moles (mmol)	Équivalents
3,5-dihydroxy benzaldéhyde	150	1,1	1,0
$\text{BrC}_9\text{H}_{19}$	450	2,2	2,0
$\text{K}_2\text{CO}_3$	600	4,3	4,0
Composé 10	285	0,7	0,7

RMN  $^1\text{H}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 9,88 (s, 1 H) ; 6,98 (d,  $J = 2,0$  Hz, 2 H) ; 6,70 (t,  $J = 2,0$  Hz, 1 H) ; 3,97 (t,  $J = 6,0$  Hz, 4 H) ; 1,78 (m, 4 H) ; 1,44-1,29 (m, 24 H) ; 0,88 (t,  $J = 6,0$  Hz, 6 H).

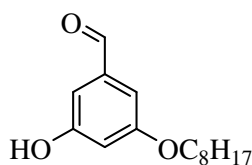


**Composé 11**

Le Composé 11 est préparé par réaction de Wittig-Horner (procédure B) entre le triphosphonate (Composé 3) et 3 équivalents de Composé 10. Le produit brut est purifié par recristallisation dans l'éthanol pour conduire à 148 mg de solide blanc (rendement 57%).

Réactifs-Réactants	Masse (mg)	Nombre de moles (mmol)	Équivalents
Composé 3	111	0,2	1,0
Composé 10	230	0,6	2,8
t-BuOK	78	0,7	3,3
Composé 11	148	0,1	0,6

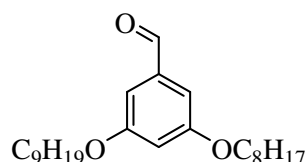
RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 7,55 (s, 3 H) ; 7,13 (s, 6 H) ; 6,68 (d,  $J = 2,5$  Hz, 6 H) ; 6,38 (t,  $J = 2,5$  Hz, 3 H) ; 3,98 (t,  $J = 7,5$  Hz, 12 H) ; 1,78 (m, 12 H) ; 1,50-1,28 (m, 72 H) ; 0,88 (t,  $J = 7,5$  Hz, 18 H).



**Composé 12**

Le Composé 12 est préparé par réaction de Williamson (procédure A) à partir de 3,5-dihydroxy benzaldéhyde et 0,9 équivalent de bromooctane. Le produit brut est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice en éluant d'abord avec un mélange d'éther de pétrole et d'acétate d'éthyle (8:2) pour séparer le produit di-substitué (i.e. double réaction de Williamson sur des fonctions OH équivalentes) puis avec un mélange de dichlorométhane et d'acétate d'éthyle (8:2). On obtient 1,14 g de poudre blanche (rendement de 31%).

Réactifs-Réactants	Masse (g)	Nombre de moles (mmol)	Équivalents
3,5-dihydroxy benzaldéhyde	2,00	14,5	1,0
BrC <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	2,52	13,0	0,9
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	3,80	27,5	1,9
Composé 12	1,14	4,5	0,3

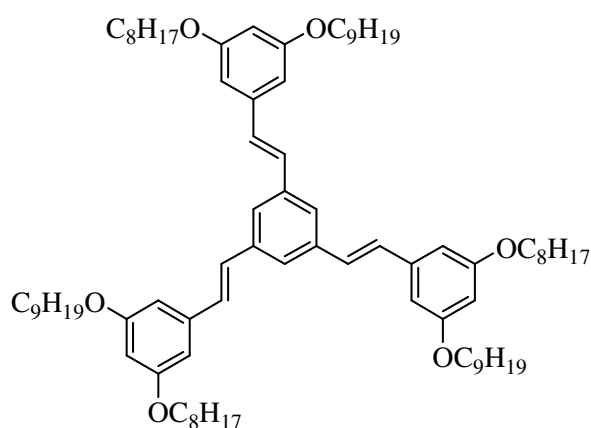


**Composé 13**

Le Composé 13 est préparé par réaction de Williamson (procédure A) à partir du Composé 12 et de bromononane (1 équivalent). Le produit brut est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice en éluant avec un mélange de dichlorométhane et d'acétate d'éthyle (8:2) et est obtenu sous forme d'un solide blanc (1.00 g, rendement de 63%).

Réactifs-Réactants	Masse	Nombre de moles (mmol)	Équivalents
Composé 12	1,05 g	4,2	1,0
BrC <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	696 mg	3,4	0,8
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1,05 g	7,6	1,8
Composé 13	1,00 g	2,7	0,6

RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ) : 9,88 (s, 1 H) ; 6,98 (d, J = 2,5 Hz, 2 H) ; 6,69 (t, J = 2,5 Hz, 1 H) ; 3,98 (t, J = 7,5 Hz, 4 H) ; 1,84-1,73 (m, 4 H) ; 1,50-1,18 (m, 22 H) ; 0,87 (t, J = 7,5 Hz, 6 H).

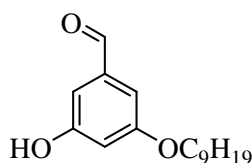


**Composé 14**

Le Composé 14 est préparé par réaction de Wittig-Horner (procédure B) entre le triphosphonate (Composé 3) et 3 équivalents de Composé 13. Le produit brut est purifié par recristallisation dans l'éthanol pour conduire à 116 mg de solide blanc (rendement 22%).

Réactifs-Réactants	Masse (mg)	Nombre de moles (mmol)	Équivalents
Composé 3	235	0,4	1,0
Composé 13	502	1,3	3,0
t-BuOK	150	1,3	3,0
Composé 14	116	0,1	0,2

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 7,54 (s, 3 H) ; 7,12 (s, 6 H) ; 6,71 (d,  $J = 2,5$  Hz, 6 H) ; 6,42 (t,  $J = 2,5$  Hz, 3 H) ; 4,00 (t,  $J = 7,5$  Hz, 12 H) ; 1,81 (m, 12 H) ; 1,48-1,13 (m, 66 H) ; 0,87 (t,  $J = 7,5$  Hz, 18 H).

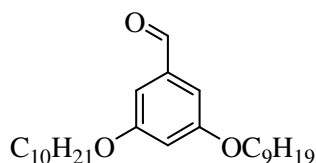


**Composé 15**

Le Composé 15 est préparé par réaction de Williamson (procédure A) à partir de 3,5-dihydroxy benzaldéhyde et 1 équivalent de bromononane. Le produit brut est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice en éluant d'abord avec un mélange d'éther de pétrole et d'acétate d'éthyle (8:2) pour séparer le produit di-substitué (i.e. double réaction de Williamson sur des fonctions OH équivalentes) puis avec un mélange de dichlorométhane et d'acétate d'éthyle (5:5). On obtient 240 mg de poudre blanche (rendement de 16%).

Réactifs-Réactants	Masse	Nombre de moles (mmol)	Équivalents
3,5-dihydroxy benzaldéhyde	800 mg	5,8	1,0
$\text{BrC}_9\text{H}_{19}$	1,20 g	5,8	1,0
$\text{K}_2\text{CO}_3$	3,20 g	23,2	4,0
Composé 15	240 mg	0,9	0,2

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 9,88 (s, 1 H) ; 6,99 (dd, 1 H) ; 6,92 (dd, 1 H) ; 6,66 (t,  $J = 2,5$  Hz, 1 H) ; 5,10 (s, 1 H) ; 3,98 (t,  $J = 6,2$  Hz, 2 H) ; 1,78 (m, 2 H) ; 1,58-1,28 (m, 12 H) ; 0,88 (t,  $J = 7,5$  Hz, 3 H).



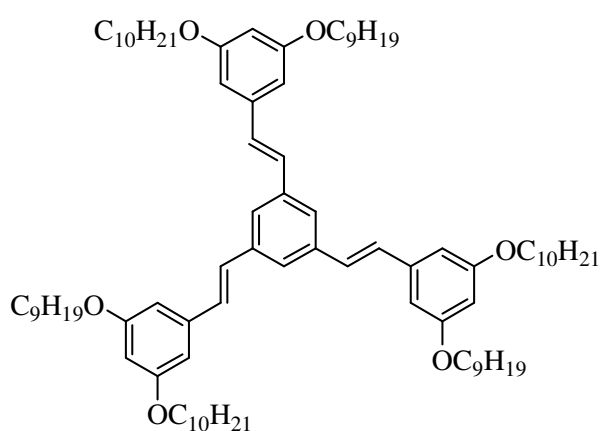
**Composé 16**

Le Composé 16 est préparé par réaction de Williamson (procédure A) à partir du Composé 15 et de bromodécane (1 équivalent). Le produit brut est purifié par chromatographie sur colonne

de gel de silice en éluant avec un mélange de dichlorométhane et d'acétate d'éthyle (8:2) et est obtenu sous forme d'une huile (260 mg, rendement de 94%).

Réactifs-Réactants	Masse (mg)	Nombre de moles (mmol)	Équivalents
Composé 15	180	0,7	1,0
BrC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	282	1,4	2,0
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	377	2,7	4,0
Composé 16	260	0,6	0,9

RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ) : 9,89 (s, 1 H) ; 6,99 (d, J = 2,5 Hz, 2 H) ; 6,69 (t, J = 2,5 Hz, 1 H) ; 3,98 (t, J = 7,5 Hz, 4 H) ; 1,79 (m, 4 H) ; 1,55-1,25 (m, 26 H) ; 0,88 (t, J = 7,5 Hz, 6 H).

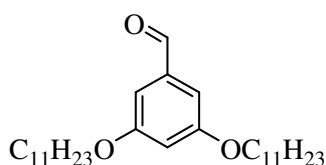


**Composé 17**

Le Composé 17 est préparé par réaction de Wittig-Horner (procédure B) entre le triphosphonate (Composé 3) et 3 équivalents de Composé 16. Le produit brut est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice en éluant avec un mélange de dichlorométhane et d'éther de pétrole (4:6) pour conduire à 116 mg de solide blanc (rendement 22%).

Réactifs-Réactants	Masse (mg)	Nombre de moles (mmol)	Équivalents
Composé 3	235	0,4	1,0
Composé 16	502	1,3	3,0
t-BuOK	150	1,3	3,0
Composé 17	116	0,1	0,2

RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ) : 7,53 (s, 3 H) ; 7,26 (s, 6 H) ; 6,69 (d, J = 2,5 Hz, 6 H) ; 6,41 (t, J = 2,5 Hz, 3 H) ; 3,99 (t, J = 6,5 Hz, 12 H) ; 1,80 (m, 12 H) ; 1,33 (m, 78 H) ; 0,88 (t, J = 7,5 Hz, 18 H).

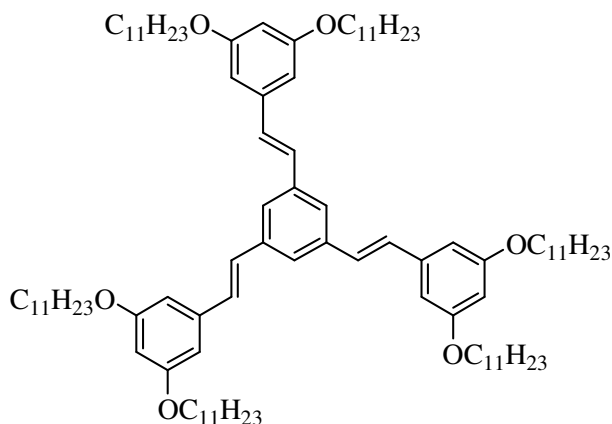


**Composé 18**

Le Composé 18 est préparé par réaction de Williamson (procédure A) à partir de 3,5-dihydroxy benzaldéhyde et 2 équivalents de bromoundécanol. Le produit brut est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice en éluant un mélange de dichlorométhane et d'éther de pétrole (5:5) et conduit à 791 mg de composé sous forme de solide blanc (rendement de 98%).

Réactifs-Réactants	Masse	Nombre de moles (mmol)	Équivalents
3,5-dihydroxy benzaldéhyde	250 mg	1,8	1,0
BrC <sub>11</sub> H <sub>23</sub>	1,70 g	7,2	4,0
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1,00 g	7,2	4,0
Composé 18	791 mg	1,8	1,0

RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ) : 9,85 (s, 1 H) ; 6,95 (d, J = 5,0 Hz, 2 H) ; 6,66 (t, J = 2,5 Hz, 1 H) ; 3,95 (t, J = 7,5 Hz, 4 H) ; 1,76 (m, 4 H) ; 1,50-1,15 (m, 36 H) ; 0,86 (t, J = 7,5 Hz, 6 H).

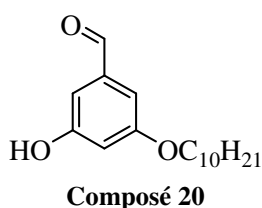


**Composé 19**

Le Composé 19 est préparé par réaction de Wittig-Horner (procédure B) entre le triphosphonate (Composé 3) et 3 équivalents de Composé 18. Le produit brut est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice en éluant avec un mélange de dichlorométhane et d'éther de pétrole (4:6) pour conduire à 50 mg de solide blanc (rendement 19%).

Réactifs-Réactants	Masse (mg)	Nombre de moles (mmol)	Équivalents
Composé 3	130	0,2	1,0
Composé 18	330	0,7	3,0
t-BuOK	110	1,0	4,0
Composé 19	50	0,05	0,2

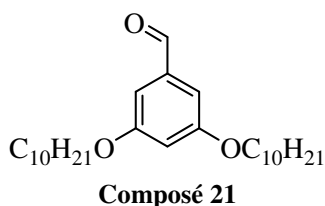
RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 7,53 (s, 3 H) ; 7,26 (s, 6 H) ; 6,71 (d,  $J = 2,5$  Hz, 6 H) ; 6,42 (t,  $J = 2,5$  Hz, 3 H) ; 4,00 (t,  $J = 6,5$  Hz, 12 H) ; 1,81 (m, 12 H) ; 1,33 (m, 96 H) ; 0,87 (t,  $J = 7,5$  Hz, 18 H).



Le Composé 20 est préparé par réaction de Williamson (procédure A) à partir de 3,5-dihydroxy benzaldéhyde et 0,9 équivalent de bromodécane. Le produit brut est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice en éluant d'abord avec un mélange d'éther de pétrole et d'acétate d'éthyle (8,5:1,5) pour séparer le produit di-substitué (*i.e.* double réaction de Williamson sur des fonctions -OH équivalentes) puis avec un mélange de dichlorométhane et d'acétate d'éthyle (5:5). On obtient 920 mg de poudre blanche (rendement de 31%).

Réactifs-Réactants	Masse	Nombre de moles (mmol)	Équivalents
3,5-dihydroxy benzaldéhyde	1,48 g	10,7	1,0
$\text{BrC}_{10}\text{H}_{21}$	2,13 g	9,6	0,9
$\text{K}_2\text{CO}_3$	4,45 g	32,2	3,0
Composé 20	920 mg	3,3	0,3

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 9,86 (s, 1 H) ; 6,96 (d,  $J = 10,0$  Hz, 2 H) ; 6,68 (t,  $J = 2,5$  Hz, 1 H) ; 5,83 (s, 1 H) ; 3,97 (t,  $J = 6,5$  Hz, 2 H) ; 1,78 (m, 2 H) ; 1,47-1,27 (m, 14 H) ; 0,88 (t,  $J = 7,5$  Hz, 6 H).



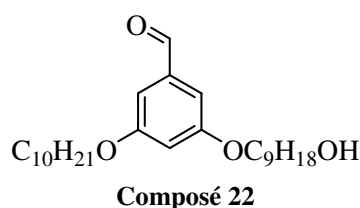
Le Composé 21 est préparé par réaction de Williamson (procédure A) à partir de 3,5-dihydroxy benzaldéhyde et 2 équivalents de bromodécane. Le produit brut est purifié par



chromatographie sur colonne de gel de silice en éluant un mélange d'éther de pétrole et d'acétate d'éthyle (8,5:1,5) et conduit à un solide blanc avec un rendement quantitatif.

Réactifs-Réactants	Masse (g)	Nombre de moles (mmol)	Équivalents
3,5-dihydroxy benzaldéhyde	1,48	10,7	1,0
BrC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	4,74	2,1	2,0
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4,45	3,2	3,0
Composé 21	4,32	1,0	1,0

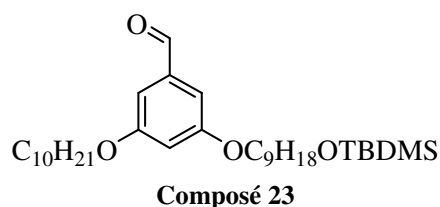
RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ) : 9,88 (s, 1 H) ; 6,98 (d, J = 2,5 Hz, 2 H) ; 6,69 (t, J = 2,5 Hz, 1 H) ; 3,98 (t, J = 6,5 Hz, 4 H) ; 1,78 (m, 4 H) ; 1,47-1,27 (m, 28 H) ; 0,88 (t, J = 6,5 Hz, 6 H).



Le Composé 22 est préparé par réaction de Williamson (procédure A) à partir du Composé 20 et de 9-bromo-1-nonanol (1 équivalent). Le produit brut est concentré sous pression réduite à 45 °C et conduit directement au produit recherché (solide brun, rendement quantitatif).

Réactifs-Réactants	Masse	Nombre de moles (mmol)	Équivalents
Composé 20	702 mg	2,5	1,0
9-bromo-1-nonanol	606 mg	2,9	1,2
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	697 mg	5,0	2,0
Composé 22	1,01 g	2,4	0,9

RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ) : 9,88 (s, 1 H) ; 6,98 (d, J = 2,5 Hz, 2 H) ; 6,69 (t, J = 2,5 Hz, 1 H) ; 3,97 (t, J = 6,5 Hz, 4 H) ; 3,64 (t, J = 6,5 Hz, 2 H) ; 1,78 (m, 4 H) ; 1,59-1,26 (m, 26 H) ; 0,87 (t, J = 7,5 Hz, 3 H).

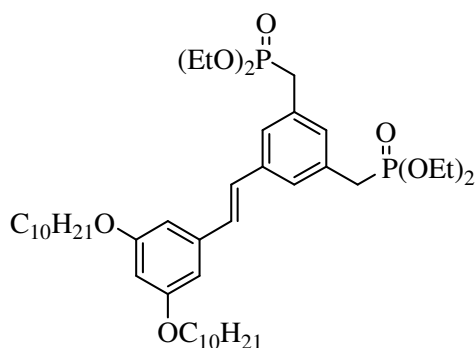


On suit la procédure C à partir de 820 mg de Composé 22 excepté qu'on travaille à 80 °C et non pas 45°C pendant 36 h. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur gel de

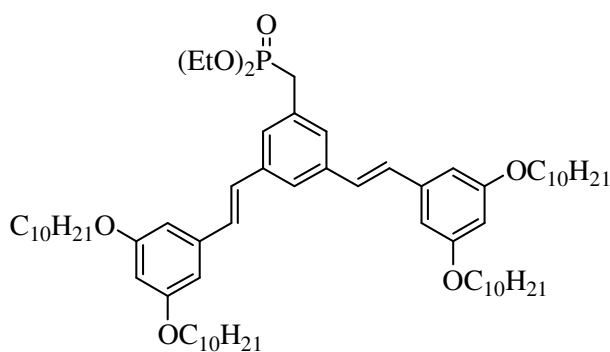
silice avec pour éluant de l'éther de pétrole puis un mélange d'hexane et d'acétate d'éthyle (96:4). 954 mg de solide brun sont isolés (rendement, 91%).

Réactifs-Réactants	Masse (mg)	Nombre de moles (mmol)	Équivalents
Composé 22	820	1,9	1,0
Imidazole	664	9,7	5,0
TBDMSCl	735	4,9	2,5
Composé 23	954	1,8	0,9

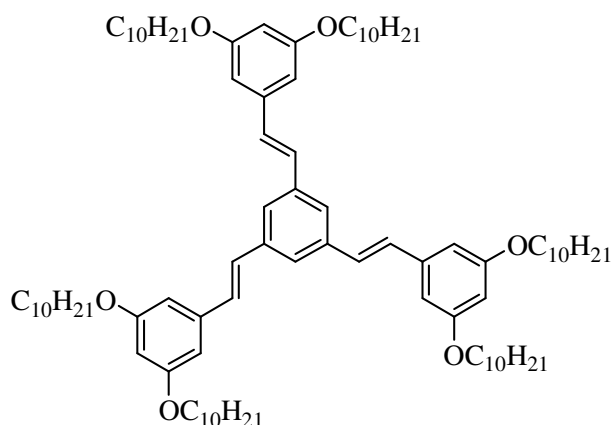
RMN  $^1\text{H}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 9,88 (s, 1 H) ; 6,98 (d,  $J = 2,0$  Hz, 2 H) ; 6,69 (t,  $J = 3,0$  Hz, 1 H) ; 3,97 (t,  $J = 6,0$  Hz, 4 H) ; 3,59 (t,  $J = 7,0$  Hz, 2 H) ; 1,78 (m, 4 H) ; 1,50-1,27 (m, 26 H) ; 0,88 (m, 12 H) ; 0,06 (t,  $J = 3$  Hz, 6 H).



**Composé 24**



**Composé 25**



**Composé 26**

Ici est présenté le protocole expérimental permettant d'obtenir lors d'une seule manipulation les composés présentant deux, respectivement une ou aucune fonction phosphonate résiduelle, soient les Composé 24, respectivement Composé 25 et Composé 26.

Les conditions sont directement adaptées de la procédure B. En revanche, ce qui change et est important, c'est d'une part qu'il faut travailler à 0°C pour défavoriser la formation de produit tri-substitué et d'autre part utilisé 1,5 équivalents de Composé 21.

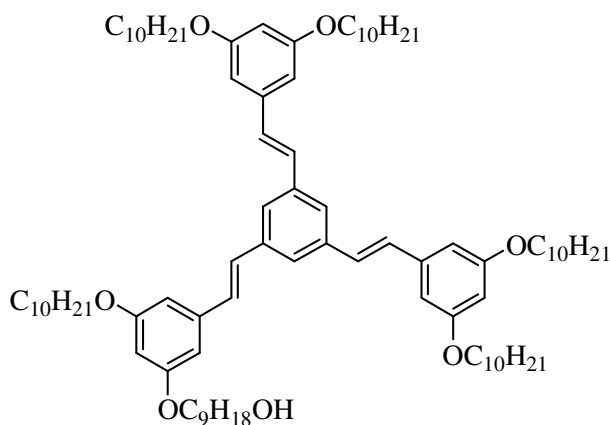
Le produit brut est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice en éluant d'abord avec un mélange d'éther de pétrole et d'acétate d'éthyle (5:95) pour isoler le Composé 26 qui après évaporation sous pression réduite se présente sous la forme d'une huile jaune (969 mg, rendement 17%). Un éluant éther de pétrole/acétate d'éthyle (8:2) permet alors d'obtenir le produit présentant une fonction phosphonate résiduelle (Composé 25) avec un rendement de 21% (663 mg). Enfin un mélange ternaire dichlorométhane/acétate d'éthyle/éthanol (45:45:10) permet de récupérer 508 mg de Composé 24 (présentant cette fois-ci deux fonctions phosphonate résiduelles) avec un rendement similaire (22%).

Réactifs-Réactants	Masse	Nombre de moles (mmol)	Équivalents
Composé 3	1,56 g	3,0	1,0
Composé 21	1,86 g	4,4	1,5
t-BuOK	564 mg	5,0	1,7
Composé 24	508 mg	0,6	0,2
Composé 25	663 mg	0,6	0,2
Composé 26	969 mg	0,7	0,2

Composé 24 : RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ) : 7,34 (s, 2 H) ; 7,10 (s, 1 H) ; 7,01 (s, 2 H) ; 6,63 (d, J = 2,5 Hz, 2 H) ; 6,38 (t, J = 2,5 Hz, 1 H) ; 4,12-3,93 (m, 12 H) ; 3,14 (d, J = 22,5 Hz, 4 H) ; 1,78 (m, 4 H) ; 1,47-1,18 (m, 46 H) ; 0,87 (t, J = 7,5 Hz, 6 H).

Composé 25 : RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ) : 7,51 (s, 1 H) ; 7,35 (s, 2 H) ; 7,07 (s, 4 H) ; 6,67 (d, J = 2,5 Hz, 4 H) ; 6,40 (t, J = 2,5 Hz, 2 H) ; 3,98 (m, 12 H) ; 3,19 (d, J = 20,0 Hz, 2 H) ; 1,80 (m, 8 H) ; 1,50-1,21 (m, 62 H) ; 0,89 (t, J = 7,5 Hz, 12 H).

Composé 26 : RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 7,53 (s, 3 H) ; 7,11 (s, 6 H) ; 6,70 (d,  $J = 2,5$  Hz, 6 H) ; 6,41 (t,  $J = 2,5$  Hz, 3 H) ; 3,98 (t,  $J = 6,5$  Hz, 12 H) ; 1,79 (m, 12 H) ; 1,48-1,22 (m, 84 H) ; 0,88 (t,  $J = 7,5$  Hz, 18 H).



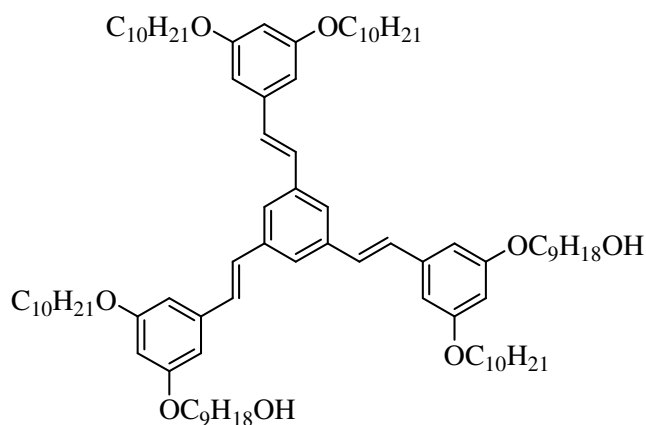
**Composé 27**

Le Composé 27 est préparé en deux étapes successives.

- Une réaction de Wittig-Horner (procédure B) entre le monophosphonate (Composé 25) et le Composé 23. Le produit brut est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice en éluant avec un mélange de dichlorométhane et d'éther de pétrole (6:4). 568 mg de produit protégé sont obtenus.
- La déprotection de la fonction OTBDMS (procédure D) avec 1 mL d'acide et l'ajout préalable à l'acétone d'1 mL de dichlorométhane pour des raisons de solubilité.

Après purification par chromatographie sur colonne de gel de silice en éluant avec un mélange de dichlorométhane et d'éther de pétrole (6:4), le rendement global sur ces deux étapes est de 64%(535 mg de solide blanc).

Réactifs-Réactants	Masse (mg)	Nombre de moles (mmol)	Équivalents
Composé 25	663	0,6	1,0
Composé 23	358	0,7	1,1
t-BuOK	79	0,7	1,1
Composé 27	535	0,4	0,6



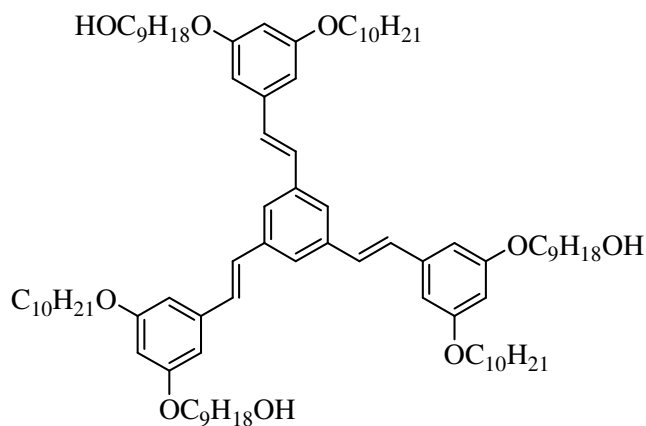
**Composé 28**

Le Composé 28 est préparé en deux étapes successives.

- Une réaction de Wittig-Horner (procédure B) entre le diphosphonate (Composé 24) et 2 équivalents de Composé 23. Le produit brut est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice en éluant avec un mélange de dichlorométhane et d'éther de pétrole (6:4). 63 mg de produit protégé sont obtenus.
- La déprotection de la fonction OTBDMS (procédure D) avec 1 mL d'acide et l'ajout préalable à l'acétone d'2 mL de dichlorométhane pour des raisons de solubilité.

Après recristallisation dans un mélange de dichlorométhane et d'éther de pétrole, le rendement global sur ces deux étapes est de 31% (113 mg de solide blanc).

Réactifs-Réactants	Masse (mg)	Nombre de moles (mmol)	Équivalents
Composé 24	249	0,3	1,0
Composé 23	352	0,7	2,1
t-BuOK	45	0,4	1,3
Composé 28	113	0,1	0,3



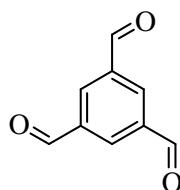
**Composé 29**

Le Composé 29 est préparé en deux étapes successives.

- Une réaction de Wittig-Horner (procédure B) entre le triphosphonate (Composé 3) et 3 équivalents de Composé 23. Le produit brut est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice en éluant avec un mélange d'acétate d'éthyle et d'éther de pétrole (8:2). 339 mg de produit protégé sont obtenus.
- La déprotection des fonctions OTBDMS (procédure D) avec 1 mL d'acide et l'ajout préalable à l'acétone d'1 mL de dichlorométhane pour des raisons de solubilité.

Après recristallisation dans un mélange de dichlorométhane et d'éther de pétrole, le rendement global sur ces deux étapes est de 29% (100 mg de solide blanc).

Réactifs-Réactants	Masse (mg)	Nombre de moles (mmol)	Équivalents
Composé 3	136	0,3	1,0
Composé 23	400	0,7	2,9
t-BuOK	93	0,8	3,2
Composé 29	100	0,1	0,3

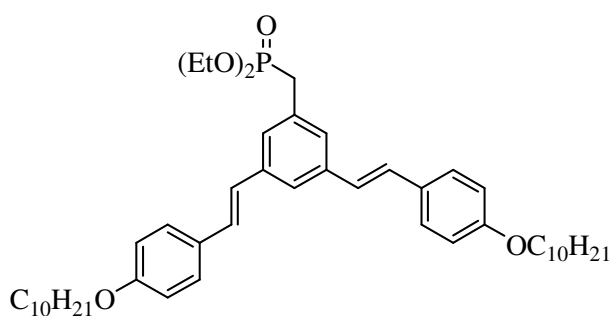


**Composé 30**

Le Composé 1 (1 équivalent) et le chlorochromate de pyridinium (PCC) (3,6 équivalents) ont été dissous dans du tétrahydrofurane distillé et agités pendant au moins 2 h à température ambiante. Le mélange a alors été filtré sur Célite®, rincé au dichlorométhane, et le filtrat concentré sous vide. Le produit brut est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice en éluant avec un mélange de dichlorométhane et d'acétate d'éthyle (9:1) puis la fraction contenant le produit recherché est recristallisée dans un mélange d'acétate d'éthyle et d'hexane. On isole un solide blanc (162 mg, 45%).

Réactifs-Réactants	Masse	Nombre de moles (mmol)	Équivalents
Composé 1	375 mg	2,2	1,0
PCC	1,73 g	8,0	3,6
Composé 30	162 mg	1,0	0,4

RMN  $^1\text{H}$ , 250 MHz, 8,63 (s, 3H), 10,19 (s, 3H)



**Composé 31**

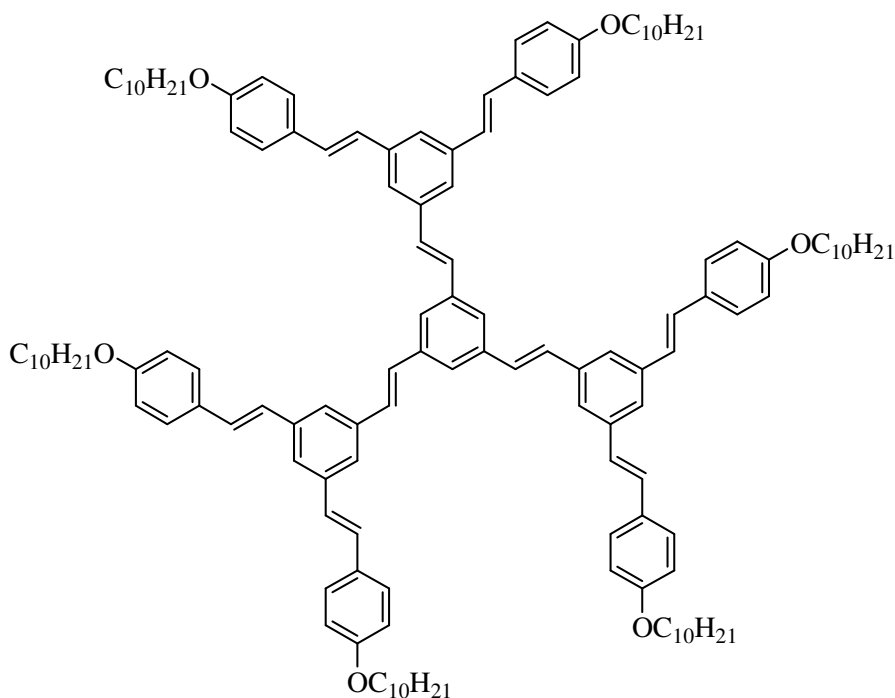
Le Composé 31 est préparé par réaction de Wittig-Horner (procédure B) entre le triphosphonate (Composé 3) et 2 équivalents de 4-(décyloxy)benzaldéhyde (produit déjà présent au laboratoire et provenant d'une réaction de Williamson entre le bromodécane et le 4 hydroxybenzaldéhyde).

Le produit brut est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice en éluant avec du dichlorométhane, puis un mélange de dichlorométhane et d'acétate d'éthyle (9:1) pour conduire à 617 mg de solide blanc (rendement 22%).

Remarque : le faible rendement s'explique, puisque lors de la purification, on isole aussi des produits résultant de mono et trisubstitution.

Réactifs-Réactants	Masse	Nombre de moles (mmol)	Équivalents
Composé 3	2,00 g	3,8	1,0
4-(décyloxy)benzaldéhyde	1,98 g	7,6	2,0
t-BuOK	849 mg	7,6	2,0
Composé 31	617 mg	0,8	0,2

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 7,46-7,43 (m, 5 H) ; 7,30 (s, 2 H) ; 7,11 (d, syst AB,  $J = 17,5$  Hz, 2 H) ; 6,95 (d, syst AB,  $J = 17,5$  Hz, 2 H) ; 6,90 (d, syst AB,  $J = 7,5$  Hz, 4 H) ; 4,05 (t,  $J = 7,5$  Hz, 4 H) ; 3,96 (t,  $J = 7,5$  Hz, 4 H) ; 3,18 (d,  $J = 22,5$  Hz) ; 1,79 (m) ; 1,51-1,21 (m) ; 0,90 (t,  $J = 7,5$  Hz).



**Composé 32**

Le Composé 32 est préparé par réaction de Wittig-Horner (procédure B) entre le trisaldéhyde (Composé 30) et 3 équivalents de monophosphonate (Composé 31)

Après recristallisation dans un mélange de chloroforme et d'éthanol, le rendement global sur ces deux étapes est de 35% (255 mg de solide blanc).

Remarque : a posteriori, par erreur, le nombre d'équivalents de phosphonate introduit dans le milieu réactionnel était de 2,2 et non de 3, ce qui explique certainement ce faible rendement.

Réactifs-Réactants	Masse (mg)	Nombre de moles (mmol)	Équivalents
Composé 30	62	0,4	1,0
Composé 31	617	0,8	2,2
t-BuOK	133	1,2	3,1
Composé 32	255	0,1	0,3

La RMN est effectuée à 45 °C pour éviter la solidification de la solution.

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) : 7,62 (s, 3 H) ; 7,54 (s, 6 H) ; 7,48 (m (s+ d syst AB), J = 10,0 Hz, 15 H) ; 7,24 (s, 6 H) ; 7,16 (d syst AB, J = 15,0 Hz, 6 H) ; 7,01 (d syst AB, J = 15,0 Hz, 6 H) ; 6,92 (d syst AB, J = 10,0 Hz, 12 H) ; 4,01 (t, J = 6,5 Hz, 12 H) ; 1,81 (m, 12 H) ; 1,52-1,15 (m, 84 H) ; 0,91 (t, J = 6,5 Hz, 18 H).



## REFERENCES

- (1) Lehn, J. M. *Science* **1993**, 260, 1762-1763.
- (2) Donald, J. C. *Angewandte Chemie International Edition* **1988**, 27, 1009-1020.
- (3) Charles, J. P. *Angewandte Chemie International Edition* **1988**, 27, 1021-1027.
- (4) *Liaisons intermoléculaires: les forces en jeu dans la matière condensée*; EDP Sciences ed.; Gerschel, A., Ed., 1995.
- (5) Lackinger, M.; Griessl, S.; Markert, T.; Jamitzky, F.; Heckl, W. M. *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, 108, 13652-13655.
- (6) Watson, J. D.; Crick, F. H. C. *Nature* **1953**, 171, 737-738.
- (7) Watson, J. D.; Crick, F. H. C. *Nature* **1953**, 171, 964-967.
- (8) Franklin, R. E.; Gosling, R. G. *Nature* **1953**, 172, 156-157.
- (9) Franklin, R. E.; Gosling, R. G. *Nature* **1953**, 171, 740-741.
- (10) *The Physics of Liquid Crystals*; Clarendon Press, Oxford ed.; De Gennes, P. G.; Prost, J., Eds., 1993.
- (11) Chandrasekhar, S.; Sadashiva, B. K.; Suresh, K. A. *Pramana* **1977**, 9, 471-480.
- (12) Esaki, L. *Physical Review* **1958**, 109, 603.
- (13) Young, R.; Ward, J.; Scire, F. *Physical Review Letters* **1971**, 27, 922.
- (14) Binnig, G.; Rohrer, H.; Gerber, C.; Weibel, E. *Physical Review Letters* **1982**, 49, 57.
- (15) Binnig, G.; Rohrer, H. *Helvetica Physica Acta* **1982**, 55, 726-735.
- (16) Binnig, G.; Rohrer, H.; Gerber, C.; Weibel, E. *Physical Review Letters* **1983**, 50, 120.
- (17) Binnig, G.; Rohrer, H. *Scientific American* **1985**, 253, 50.
- (18) Ohtani, H.; Wilson, R. J.; Chiang, S.; Mate, C. M. *Physical Review Letters* **1988**, 60, 2398-2401.
- (19) McGonigal, G. C.; Bernhardt, R. H.; Thomson, D. J. *Applied Physics Letters* **1990**, 57, 28-30.
- (20) Elemans, J.; Lei, S. B.; De Feyter, S. *Angewandte Chemie-International Edition* **2009**, 48, 7298-7332.
- (21) Furukawa, S.; De Feyter, S. In *Templates in Chemistry Iii*; Springer-Verlag Berlin: Berlin, 2009; Vol. 287, p 87-133.
- (22) Barth, J. V. *Annual Review of Physical Chemistry* **2007**, 58, 375-407.
- (23) Ziener, U. *Journal of Physical Chemistry B* **2008**, 112, 14698-14717.
- (24) Yang, Y. L.; Wang, C. *Chemical Society Reviews* **2009**, 38, 2576-2589.
- (25) Ciesielski, A.; Schaeffer, G.; Petitjean, A.; Lehn, J. M.; Samori, P. *Angewandte Chemie-International Edition* **2009**, 48, 2039-2043.
- (26) Surin, M.; Samori, P.; Jouaiti, A.; Kyritsakas, N.; Hosseini, M. W. *Angewandte Chemie-International Edition* **2007**, 46, 245-249.
- (27) Qiu, X. H.; Wang, C.; Zeng, Q. D.; Xu, B.; Yin, S. X.; Wang, H. N.; Xu, S. D.; Bai, C. L. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, 122, 5550-5556.
- (28) Charra, F.; Cousty, J. *Physical Review Letters* **1998**, 80, 1682-1685.
- (29) Groszek, A. J. *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences* **1970**, 314, 473.
- (30) Hentschke, R.; Schurmann, B. L.; Rabe, J. P. *Journal of Chemical Physics* **1992**, 96, 6213-6221.
- (31) Cyr, D. M.; Venkataraman, B.; Flynn, G. W. *Chemistry of Materials* **1996**, 8, 1600-1615.
- (32) Watel, G.; Thibaudau, F.; Cousty, J. *Surface Science* **1993**, 281, L297-L302.

- (33) Gellman, A. J.; Paserba, K. R. *Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106*, 13231-13241.
- (34) Yin, S. X.; Wang, C.; Qiu, X. H.; Xu, B.; Bai, C. L. *Surface and Interface Analysis* **2001**, *32*, 248-252.
- (35) Chen, Q.; Yan, H.-J.; Yan, C.-J.; Pan, G.-B.; Wan, L.-J.; Wen, G.-Y.; Zhang, D.-Q. *Surface Science* **2008**, *602*, 1256-1266.
- (36) Marchenko, O.; Cousty, J. *Physical Review Letters* **2000**, *84*, 5363-5366.
- (37) Marchenko, A.; Cousty, J.; Van, L. P. *Langmuir* **2002**, *18*, 1171-1175.
- (38) Barlow, S. M.; Raval, R. *Surface Science Reports* **2003**, *50*, 201-341.
- (39) Ernst, K. H. In *Supramolecular Chirality*; Springer-Verlag Berlin: Berlin, 2006; Vol. 265, p 209-252.
- (40) Katsonis, N.; Lacaze, E.; Feringa, B. L. *Journal of Materials Chemistry* **2008**, *18*, 2065-2073.
- (41) Elemans, J.; De Cat, I.; Xu, H.; De Feyter, S. *Chemical Society Reviews* **2009**, *38*, 722-736.
- (42) France, C. B.; Parkinson, B. A. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 12712-12713.
- (43) Mu, Z. C.; Shu, L. J.; Fuchs, H.; Mayor, M.; Chi, L. F. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 10840-10841.
- (44) Furukawa, S.; Tahara, K.; De Schryver, F. C.; Van der Auweraer, M.; Tobe, Y.; De Feyter, S. *Angewandte Chemie-International Edition* **2007**, *46*, 2831-2834.
- (45) Bleger, D.; Kreher, D.; Mathevet, F.; Attias, A.-J.; Schull, G.; Huard, A.; Douillard, L.; Fiorini-Debuichert, C.; Charra, F. *Angewandte Chemie-International Edition* **2007**, *46*, 7404-7407.
- (46) Elemans, J. A. A. W.; Feyter, S. D. *Soft Matter* **2009**, *5*, 721-735.
- (47) Kudernac, T.; Lei, S. B.; Elemans, J.; De Feyter, S. *Chemical Society Reviews* **2009**, *38*, 402-421.
- (48) Liang, H.; He, Y.; Ye, Y. C.; Xu, X. G.; Cheng, F.; Sun, W.; Shao, X.; Wang, Y. F.; Li, J. L.; Wu, K. *Coordination Chemistry Reviews* **2009**, *253*, 2959-2979.
- (49) Bonifazi, D.; Mohnani, S.; Llanes-Pallas, A. *Chemistry-A European Journal* **2009**, *15*, 7004-7025.
- (50) Wang, D.; Xu, Q.-M.; Wan, L.-J.; Wang, C.; Bai, C.-L. *Surface Science* **2001**, *489*, L568-L572.
- (51) Ohira, A.; Sakata, M.; Hirayama, C.; Kunitake, M. *Organic & Biomolecular Chemistry* **2003**, *1*, 251-253.
- (52) Yoshimoto, S.; Suto, K.; Tada, A.; Kobayashi, N.; Itaya, K. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 8020-8027.
- (53) Hoger, S.; Bonrad, K.; Mourran, A.; Beginn, U.; Moller, M. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 5651-5659.
- (54) Tahara, K.; Lei, S.; Mamdouh, W.; Yamaguchi, Y.; Ichikawa, T.; Uji-i, H.; Sonoda, M.; Hirose, K.; De Schryver, F. C.; De Feyter, S.; Tobe, Y. *Journal of the American Chemical Society* **2008**.
- (55) Pan, G. B.; Liu, J. M.; Zhang, H. M.; Wan, L. J.; Zheng, Q. Y.; Bai, C. L. *Angewandte Chemie-International Edition* **2003**, *42*, 2747-2751.
- (56) Mena-Osteritz, E.; Bauerle, P. *Advanced Materials* **2006**, *18*, 447.
- (57) Zwaneveld, N. A. A.; Pawlak, R.; Abel, M.; Catalin, D.; Gigmès, D.; Bertin, D.; Porte, L. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 6678-6679.
- (58) Kampschulte, L.; Lackinger, M.; Maier, A. K.; Kishore, R. S. K.; Griessl, S.; Schmittel, M.; Heckl, W. M. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 10829-10836.

- (59) Griessl, S.; Lackinger, M.; Edelwirth, M.; Hietschold, M.; Heckl, W. M. *Single Molecules* **2002**, 3, 25-31.
- (60) Ishikawa, Y.; Ohira, A.; Sakata, M.; Hirayama, C.; Kunitake, M. *Chemical Communications* **2002**, 2652-2653.
- (61) Griessl, S. J. H.; Lackinger, M.; Jamitzky, F.; Markert, T.; Hietschold, M.; Heckl, W. A. *Langmuir* **2004**, 20, 9403-9407.
- (62) Duchamp, D. J.; Marsh, R. E. *Acta Crystallographica Section B-Structural Crystallography and Crystal Chemistry* **1969**, B 25, 5.
- (63) Griessl, S. J. H.; Lackinger, M.; Jamitzky, F.; Markert, T.; Hietschold, M.; Heckl, W. M. *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, 108, 11556-11560.
- (64) Lu, J.; Lei, S. B.; Zeng, Q. D.; Kang, S. Z.; Wang, C.; Wan, L. J.; Bai, C. L. *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, 108, 5161-5165.
- (65) Pawin, G.; Wong, K. L.; Kwon, K. Y.; Bartels, L. *Science* **2006**, 313, 961-962.
- (66) Bonifazi, D.; Kiebele, A.; Stohr, M.; Cheng, F. Y.; Jung, T.; Diederich, F.; Spillmann, H. *Advanced Functional Materials* **2007**, 17, 1051-1062.
- (67) Theobald, J. A.; Oxtoby, N. S.; Phillips, M. A.; Champness, N. R.; Beton, P. H. *Nature* **2003**, 424, 1029-1031.
- (68) Dmitriev, A.; Lin, N.; Weckesser, J.; Barth, J. V.; Kern, K. *Journal of Physical Chemistry B* **2002**, 106, 6907-6912.
- (69) Stepanow, S.; Lin, N.; Barth, J. V.; Kern, K. *Chemical Communications* **2006**, 2153-2155.
- (70) Stepanow, S.; Lingenfelder, M.; Dmitriev, A.; Spillmann, H.; Delvigne, E.; Lin, N.; Deng, X. B.; Cai, C. Z.; Barth, J. V.; Kern, K. *Nature Materials* **2004**, 3, 229-233.
- (71) Spillmann, H.; Kiebele, A.; Stohr, M.; Jung, T. A.; Bonifazi, D.; Cheng, F. Y.; Diederich, F. *Advanced Materials* **2006**, 18, 275.
- (72) Ahn, S.; Morrison, C. N.; Matzger, A. J. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, 131, 7946-7947.
- (73) Furukawa, S.; Uji-i, H.; Tahara, K.; Ichikawa, T.; Sonoda, M.; De Schryver, F. C.; Tobe, Y.; De Feyter, S. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128, 3502-3503.
- (74) Tahara, K.; Furukawa, S.; Uji-I, H.; Uchino, T.; Ichikawa, T.; Zhang, J.; Mamdouh, W.; Sonoda, M.; De Schryver, F. C.; De Feyter, S.; Tobe, Y. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128, 16613-16625.
- (75) Lei, S. B.; Tahara, K.; De Schryver, F. C.; Van der Auweraer, M.; Tobe, Y.; De Feyter, S. *Angewandte Chemie-International Edition* **2008**, 47, 2964-2968.
- (76) Lei, S. B.; Tahara, K.; Feng, X. L.; Furukawa, S. H.; De Schryver, F. C.; Mullen, K.; Tobe, Y.; De Feyter, S. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, 130, 7119-7129.
- (77) Tahara, K.; Lei, S.; Mossinger, D.; Kozuma, H.; Inukai, K.; Auweraer, M. V. d.; Schryver, F. C. D.; Hoger, S.; Tobe, Y.; Feyter, S. D. *Chemical Communications* **2008**, 3897-3899.
- (78) Gong, J. R.; Yan, H. J.; Yuan, Q. H.; Xu, L. P.; Bo, Z. S.; Wan, L. J. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128, 12384-12385.
- (79) Bléger, D., Thèse de doctorat, Université Paris VI, 2008.
- (80) Schull, G., Thèse de doctorat, Ecole Normale Supérieure de Cachan, 2006.
- (81) Bleger, D.; Kreher, D.; Mathevet, F.; Attias, A.-J.; Arfaoui, I.; Metge, G.; Douillard, L.; Fiorini-Debuisschert, C.; Charra, F. *Angewandte Chemie-International Edition* **2008**, 47, 8412-8415.
- (82) Schull, G.; Ness, H.; Douillard, L.; Fiorini-Debuisschert, C.; Charra, F.; Mathevet, F.; Kreher, D.; Attias, A.-J. *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, 112, 14058-14063.

- (83) Li, C. J.; Zeng, Q. D.; Liu, Y. H.; Wan, L. J.; Wang, C.; Wang, C. R.; Bai, C. L. *ChemPhysChem* **2003**, *4*, 857-859.
- (84) Xu, S.; Zeng, Q.; Lu, J.; Wang, C.; Wan, L.; Bai, C.-L. *Surface Science* **2003**, *538*, L451-L459.
- (85) Schull, G.; Douillard, L.; Fiorini-Debuisschert, C.; Charra, F.; Mathevet, F.; Kreher, D.; Attias, A.-J. *Nano Letters* **2006**, *6*, 1360-1363.
- (86) Schull, G.; Douillard, L.; Fiorini-Debuisschert, C.; Charra, F.; Mathevet, F.; Kreher, D.; Attias, A. J. *Advanced Materials* **2006**, *18*, 2954.
- (87) Attias, A. J.; Charra, F.; Douillard, L.; Fiorini-Debuisschert, C.; Kreher, D.; Mathevet, F.; Schull, G. Procédé de traitement d'un fluide à l'aide d'un réseau auto organisé adsorbé sur une surface, Brevet EP1998889 (A2), 2008.
- (88) Schreiber, F. *Progress in Surface Science* **2000**, *65*, 151-257.
- (89) Tahara, K.; Okuhata, S.; Adisojoso, J.; Lei, S. B.; Fujita, T.; De Feyter, S.; Tobe, Y. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 17583-17590.
- (90) Kampschulte, L.; Werblowsky, T. L.; Kishore, R. S. K.; Schmitt, M.; Heckl, W. M.; Lackinger, M. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 8502-8507.
- (91) Bonini, M.; Zalewski, L.; Breiner, T.; Dötz, F.; Kastler, M.; Schädler, V.; Surin, M.; Lazzaroni, R.; Samorì, P. *Small* **2009**, *5*, 1521-1526.
- (92) Palma, C.-A.; Bonini, M.; Breiner, T.; Samorì, P. *Advanced Materials* **2009**, *21*, 1383-1386.
- (93) Heringdorf, F.; Reuter, M. C.; Tromp, R. M. *Applied Physics A-Materials Science & Processing* **2004**, *78*, 787-791.
- (94) Venables, J. A.; Spiller, G. D. T.; Hanbucken, M. *Reports on Progress in Physics* **1984**, *47*, 399-459.
- (95) Kühne, D.; Klappenberger, F.; Decker, R. g.; Schlickum, U.; Brune, H.; Klyatskaya, S.; Ruben, M.; Barth, J. V. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 3881-3883.
- (96) Merz, L.; Guntherodt, H.; Scherer, L. J.; Constable, E. C.; Housecroft, C. E.; Neuburger, M.; Hermann, B. A. *Chemistry-A European Journal* **2005**, 2307-2318.
- (97) Tahara, K.; Johnson, C. A.; Fujita, T.; Sonoda, M.; De Schryver, F. C.; De Feyter, S.; Haley, M. M.; Tobe, Y. *Langmuir* **2007**, *23*, 10190-10197.
- (98) Langner, A.; Tait, S. L.; Lin, N.; Rajadurai, C.; Ruben, M.; Kern, K. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2007**, *104*, 17927-17930.
- (99) Ma, Z.; Wang, Y. Y.; Wang, P.; Huang, W.; Li, Y. B.; Lei, S. B.; Yang, Y. L.; Fan, X. L.; Wang, C. *Acs Nano* **2007**, *1*, 160-167.
- (100) Lackinger, M.; Heckl, W. M. *Langmuir* **2009**, *25*, 11307.
- (101) Sautet, P. *Chemical Reviews* **1997**, *97*, 1097-1116.
- (102) Sautet, P.; Bocquet, M. L. *Israel Journal of Chemistry* **1996**, *36*, 63-72.
- (103) Eremtchenko, M.; Schaefer, J. A.; Tautz, F. S. *Nature* **2003**, *425*, 602-605.
- (104) Umbach, E.; Glockler, K.; Sokolowski, M.; Elsevier Science Bv: 1998, p 20-31.
- (105) Wood, E. A. *Journal of Applied Physics* **1964**, *35*, 1306.
- (106) Maryanoff, B. E.; Reitz, A. B. 1989; Vol. 89, p 863-927.
- (107) Diez-Barra, E.; Garcia-Martinez, J. C.; Merino, S.; del Rey, R.; Rodriguez-Lopez, J.; Sanchez-Verdu, P.; Tejeda, J. *Journal of Organic Chemistry* **2001**, *66*, 5664-5670.
- (108) Li, Y. B.; Ma, Z.; Qi, G. C.; Yang, Y. L.; Zeng, Q. D.; Fan, X. L.; Wang, C.; Huang, W. *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 8649-8653.
- (109) Meier, H.; Lehmann, M. *Angewandte Chemie-International Edition* **1998**, *37*, 643-645.

- (110) Brousmiche, D. W.; Serin, J. M.; Frechet, J. M. J.; He, G. S.; Lin, T.-C.; Chung, S.-J.; Prasad, P. N.; Kannan, R.; Tan, L.-S. 2004; Vol. 108, p 8592-8600.
- (111) Meier, H.; Lehmann, M.; Kolb, U. *Chemistry-A European Journal* **2000**, 6, 2462-2469.
- (112) Yang, Y. L.; Wang, C. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2009**, 14, 135-147.
- (113) Kampschulte, L.; Lackinger, M.; Maier, A.-K.; Kishore, R. S. K.; Griessl, S.; Schmittl, M.; Heckl, W. M. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, 10829-10836.
- (114) Surin, M.; Samori, P. *Small* **2007**, 3, 190-194.
- (115) Padowitz, D. F.; Sada, D. M.; Kemer, E. L.; Dougan, M. L.; Xue, W. A. *Journal of Physical Chemistry B* **2002**, 106, 593-598.
- (116) Venkataraman, B.; Breen, J. J.; Flynn, G. W. *Journal of Physical Chemistry* **1995**, 99, 6608-6619.
- (117) Scudiero, L.; Hipps, K. W.; Barlow, D. E. *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, 107, 2903-2909.
- (118) Swarbrick, J. C.; Rogers, B. L.; Champness, N. R.; Beton, P. H. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, 6110-6114.
- (119) Nath, K. G.; Ivasenko, O.; MacLeod, J. M.; Miwa, J. A.; Wuest, J. D.; Nanci, A.; Perepichka, D. F.; Rosei, F. *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, 111, 16996-17007.
- (120) MacLeod, J. M.; Ivasenko, O.; Perepichka, D. F.; Rosei, F. In *Symposium on Nano and Giga Challenges in Electronics and Photonics - From Atoms to Materials to Devices System Architecture*; Iop Publishing Ltd: Phoenix, AZ, 2007.
- (121) De Feyter, S.; Larsson, M.; Gesquiere, A.; Verheyen, H.; Louwet, F.; Groenendaal, B.; van Esch, J.; Feringa, B. L.; De Schryver, F. *ChemPhysChem* **2002**, 3, 966-969.
- (122) Adisoejoso, J.; Tahara, K.; Okuhata, S.; Lei, S.; Tobe, Y.; De Feyter, S. *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, 48, 7353-7357.
- (123) Perdigao, L. M. A.; Champness, N. R.; Beton, P. H. *Chemical Communications* **2006**, 538-540.
- (124) Kampschulte, L.; Griessl, S.; Heckl, W. M.; Lackinger, M. *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 109, 14074-14078.
- (125) Heimel, G.; Romaner, L.; Bredas, J. L.; Zojer, E. *Langmuir* **2007**.
- (126) Hibino, M.; Sumi, A.; Tsuchiya, H.; Hatta, I. *Journal of Physical Chemistry B* **1998**, 102, 4544-4547.
- (127) Wei, Y. H.; Kannappan, K.; Flynn, G. W.; Zimmt, M. B. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126, 5318-5322.
- (128) Tong, W. J.; Wei, Y. H.; Armbrust, K. W.; Zimmt, M. B. *Langmuir* **2009**, 25, 2913-2923.
- (129) Florio, G. M.; Werblowskyf, T. L.; Ilan, B.; Muller, T.; Berne, B. J.; Flynn, G. W. *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, 112, 18067-18075.
- (130) Grimsdale, A. C.; Mullen, K. *Angewandte Chemie-International Edition* **2005**, 44, 5592-5629.
- (131) Xu, S. D.; Zeng, Q. D.; Lu, J.; Wang, C.; Wan, L. J.; Bai, C. L. *Surface Science* **2003**, 538, L451-L459.
- (132) Bekyarova, E.; Itkis, M. E.; Ramesh, P.; Berger, C.; Sprinkle, M.; de Heer, W. A.; Haddon, R. C. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, 131, 1336-1337.
- (133) Madueno, R.; Raisanen, M. T.; Silien, C.; Buck, M. *Nature* **2008**, 454, 618-621.
- (134) Tersoff, J.; Hamann, D. R. *Physical Review B* **1985**, 31, 805-813.
- (135) Bardeen, J. *Physical Review Letters* **1961**, 6, 57.
- (136) Tersoff, J.; Hamann, D. R. *Physical Review Letters* **1983**, 50, 1998.

- (137) Chang, H. P.; Bard, A. J. *Langmuir* **1991**, 7, 1143-1153.
- (138) Brousmiche, D. W.; Serin, J. M.; Frechet, J. M. J.; He, G. S.; Lin, T.-C.; Chung, S.-J.; Prasad, P. N.; Kannan, R.; Tan, L.-S. *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, 108, 8592-8600.